

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-43523

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 293/00

C 0 8 F 293/00

H 0 1 B 1/12

H 0 1 B 1/12

Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-215561

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月25日

(72) 発明者 平原 和弘

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の
1 信越化学工業株式会社合成技術研究所
内

(72) 発明者 中西 暢

東京都千代田区大手町2丁目6番1号 信
越化学工業株式会社本社内

(74) 代理人 弁理士 好宮 幹夫

最終頁に続く

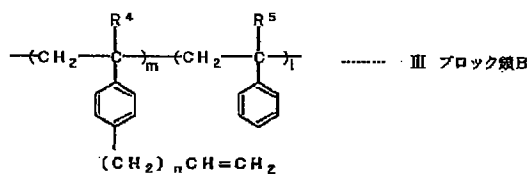
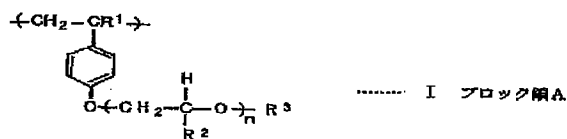
(54) 【発明の名称】 ブロックグラフト共重合体およびこれを用いて作製した自己架橋型高分子固体電解質ならびにその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高分子系の固体電解質において、いかなる種類の電解液に対しても膨潤、溶解せず、かつ電解液の種類を変えるだけで用途別の電池が構成でき、電解液の保液性、機械的強度、高イオン伝導性、成形性等に優れた架橋型高分子固体電解質とその製造方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式 I で表される重合体のブロック鎖 A と、一般式 II I で表される重合体のブロック鎖 B とから成るブロックグラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加して作製される自己架橋型高分子固体電解質の製造方法および自己架橋型高分子固体電解質である。

【化15】

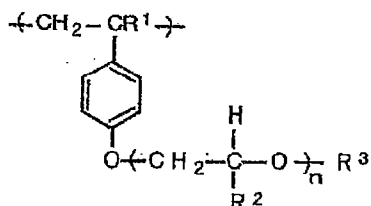


【化16】

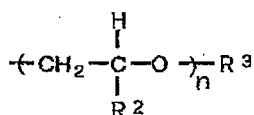
2

【化1】

..... I ブロック踏A

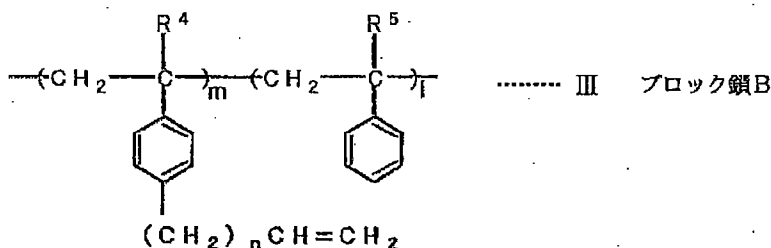


基、 n は1～100の整数であり、式中の一般式ⅠⅠ、
【化2】



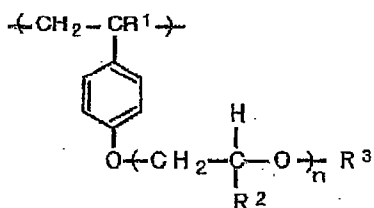
..... II グラフト鎖

一般式 I I I、
【化3】

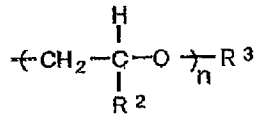


ロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:30~30:1である重合度310以上のブロック-グラフト共重合体。

..... I ブロック鎖A

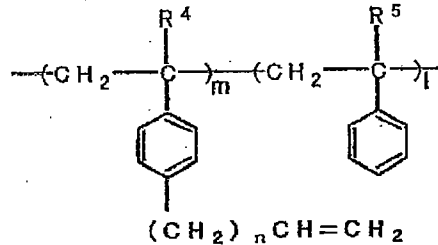


基、 n は1～100の整数であり、式中の一般式ⅠⅠ、
【化5】



..... II グラフト鎖

で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上4400以下である)で表される繰り返し単位から成る重合度10以上の重合体のブロック鎖Aと、



..... III ブロック鎖B

(ここに、R⁴ および R⁵ は水素原子、メチル基またはエチル基、nは2または3の整数である。lとmの総計は300以上であり、lとmの成分比は95:5~50:50であり、lとmの配列方法は、ランダムもしくは交互である)で表される繰り返し単位から成る重合度300以上の重合体のブロック鎖Bとから構成され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:30~30:1である重合度310以上のブロックグラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加することを特徴とする自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項3】 前記高エネルギー線が電子線であることを特徴とする請求項2に記載の自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項4】 前記非水系電解液が、ポリアルキレンオキサイドおよびリチウム系無機塩から成ることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項5】 前記非水系電解液が、高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成ることを特徴とする請求項2または請求項3に記載の自己架橋型高分子固体電解質の製造方法。

【請求項6】 前記請求項1に記載した、ブロックグラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加してできる自己架橋型高分子固体電解質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、一次電池素子、二次電池素子として有用な高分子固体電解質、特にフィルム状ポリマーバッテリーに最適な自己架橋型高分子固体電解質に関するものである。

【0002】

一般式III、
【化6】

【従来の技術】 従来より研究開発されている固体電解質としては、β-アルミナ、Li₂TiO₃、RbAg₄I₅、AgIあるいはリンタングステン酸といった、いわゆる無機系材料が広く知られている。しかし、無機系材料は、1) 比重が重い、2) 任意の形状に成形できない、3) 柔軟で薄いフィルムが得られない、4) 室温におけるイオン伝導性が低い等の欠点があり、実用上の問題となっている。

【0003】 近年、上記の欠点を改良する材料として、有機系材料が注目されている。有機系の一般的な組成は、ポリアルキレンオキサイド、シリコーンゴム、フッ素樹脂またはポリホスファゼン等のマトリックスとなる高分子に、LiClO₄、LiBF₄等のキャリアとなる電解質(主に無機塩類)を混合、溶解させた高分子固体電解質から構成されている。このような高分子固体電解質は、無機系材料に比較して軽量で柔軟性があり、フィルムへの加工、成形が容易であるという特徴を有しているが、ここ数年、これらの特徴を維持しつつ、より高いイオン伝導度を発現する高分子固体電解質を得るための研究開発が活発に行われている。

【0004】 現在のところ、より高いイオン伝導性を付与する手法として、最も効果的なものは、従来よりリチウムイオン電池として使用されてきた非プロトン系有機電解液を高分子固体電解質になんらかの方法で吸収させ、ゲル状の固体電解質として利用する技術である

(M. Armand, Solid States Ionics, 69, pp. 309~319 (1994) 参照)。このゲル状固体電解質のマトリックスとして使用される高分子には、大別して1) ポリエーテル系、フッ素樹脂等の直鎖状高分子、2) ポリアクリル酸系等の架橋型高分子の二種類がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記1) 直鎖状高分子の応用例としては、I. E. Kelly et al

1., J. Power Sources 14, pp. 13 (1985) や米国特許第5,296,318号等が挙げられるが、いずれの場合も高分子から電解液が漏れ出したり、膜の強度が脆弱であったりした。また、マトリックスとなる高分子に対して電解液が可塑剤として働くため、系の温度が少しでも上昇すると高分子自体が電解液に溶けてしまう等の問題点があった。

【0006】他方、2) 架橋型高分子では、電解液を加えた液状モノマーを重合させて電解質を含む架橋高分子とする方法 (PCT/J P 91/00362, 国際公開番号 W 91/14294) 等が提案されているが、この方法では、重合体の架橋度を高くすると、イオン伝導度は極端に低下し、反対に架橋度を低くすると、今度は重合体の固体強度 (弾性率) が脆弱になり、十分な強度を有する膜が得られないという問題があった。

【0007】一方、本出願人は、先に特許第1842047号 (a 発明とする) において、本発明のモデルとなるブロックグラフト共重合体とその製造方法について提案した。また、特許第1842048号 (b 発明とする) では、このブロックグラフト共重合体のイオン伝導度を高めるために、そのアルキレンオキシサイドユニットに対して0.05~80モル%のLi、Na、K、Cs、Ag、CuおよびMgから選ばれる少なくとも1種の元素を含む無機塩を混合させたブロックグラフト共重合体組成物を高分子固体電解質として提案した。

【0008】特公平5-74195号公報 (c 発明とする) では、同様のブロックグラフト共重合体のLiイオン塩との複合物を電解質として内蔵したLi電池を、また特開平3-188151号公報 (d 発明とする) では、これと同じブロックグラフト共重合体の無機イオン塩複合物にポリアルキレンオキシサイドを添加してなるブロックグラフト共重合体組成物を提案した。

【0009】上記 (b)、(c) および (d) の発明では、得られたブロックグラフト共重合体に、これを溶解する有機溶剤を無機塩等と共に加えて溶解し、成形後、有機溶剤を乾燥除去したものを高分子固体電解質として用いてきたが、いずれの高分子固体電解質もイオン伝導性がやや低かったため、実用化には至らなかった。

【0010】そこで、本出願人は、イオン伝導性の向上を目的として、特開平7-109321号公報において、上記と同じブロックグラフト共重合体に環状炭酸エステル溶媒と無機塩を主体とした非水系電解質を含有させた複合固体電解質を提案した。これによりイオン伝導性は大きく改善され、同時に膜強度も飛躍的に高まっ

たが、例えば、この複合固体電解質を低温 (室温~20℃) 特性を重視する民生用小型電池に適用しようとした場合、粘性が高く、融点も高い環状炭酸エステルでは十分な低温特性が出にくいことが明らかとなった。そこで、電池の低温特性を向上させる一般的手法として知られている低沸点直鎖状エステルや炭酸エステルを第2成分として多量に添加する必要性が生じたが、これらの溶媒は上記ブロックグラフト共重合体の良溶媒であり、多量に添加した場合には高分子固体電解質そのものを溶解してしまうという問題が生じた。

【0011】また、今後実用化が期待されている電気自動車、電力平坦化用等の高温 (60~80℃) で作動する大型電池に適用しようとした場合には、添加する電解液は熱安定性が高く、蒸気圧の殆どないポリアルキレンオキシサイドを主成分とすることが最適であるが、しかしこれもまた多量に使用した場合には、高分子固体電解質を膨潤、溶解させてしまう欠点があった。

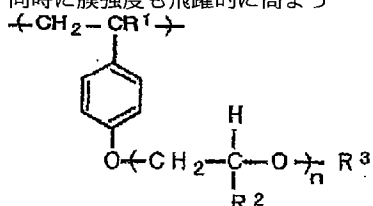
【0012】そこで、本出願人は、いかなる種類の有機系電解液に対しても溶解することなく、また、電解液を添加した状態でも膜強度が低下しない高分子固体電解質を作製することを目的として、特願平9-65285号において、新たな電子線架橋型の高分子固体電解質を提案した。この提案により、使用する電解液の制約が解消され、使用する目的に応じた高分子固体電解質が容易に得られるようになった。しかし、ここで使用しているアルキル置換したスチレン系モノマーは大変高価であり、その結果、得られたブロックグラフト共重合体の価格も非常に高価なものになった。また、得られたポリマーのガラス転移温度 (Tg) が70℃以下であったことから、高温時における耐熱性の問題も生じた。

【0013】従って、本発明の目的は、高分子系の固体電解質に関して、低コストで、いかなる種類の電解質に対しても膨潤、溶解せず、しかも電解質の種類を変えるだけで用途別の電池が簡単に構成でき、電解質の保液性や機械的強度に優れ、さらに高イオン伝導性、成形性等を兼ね備えた自己架橋型高分子固体電解質の製造方法および自己架橋型高分子固体電解質を提供しようとするものである。

【0014】

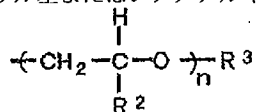
【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明の請求項1に記載した発明は、一般式I、

【化7】

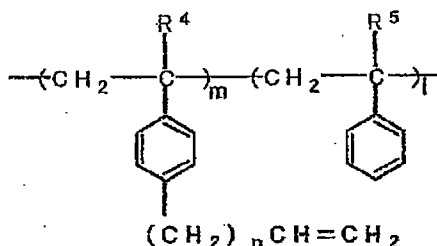


..... I ブロック鎖A

(ここに、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル



で示されるグラフト鎖の数平均分子量は45以上4400以下である)で表される繰り返し単位から成る重合度



(ここに、 R^4 および R^5 は水素原子、メチル基またはエチル基、 n は2または3の整数である。1と m の総計は300以上であり、1と m の成分比は95:5~50:50であり、1と m の配列方法は、ランダムもしくは交互である)で表される繰り返し単位から成る重合度300以上のランダムあるいは交互共重合体のブロック鎖Bとから構成され、ブロック鎖Aとブロック鎖Bの成分比が1:30~30:1である重合度310以上のブロック-グラフト共重合体である。

【0015】このブロック-グラフト共重合体は、自己架橋性を有しているの、高エネルギー線を照射して系全体を架橋すれば、幹分子が疑似架橋構造を形成して膜の機械的強度を高め、グラフト成分が連続相を形成して金属イオンの通路を確保し、かつ相溶化剤として電解液を安定に保持することができる。

【0016】そして、本発明の請求項2に記載した発明は、前記ブロック-グラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋した後、非水系電解液を添加することを特徴とする自己架橋型高分子固体電解質の製造方法である。

【0017】このように、前記ブロック-グラフト共重合体に、高エネルギー線を照射して系全体を架橋したことにより、非水系電解液に対して膨潤、溶解せず、本発明の自己架橋型高分子固体電解質の高分子マトリックスとして使用することができ、非水系電解液の保液性、機械的強度、高イオン導電性、成形性等に優れた自己架橋型高分子固体電解質を得ることができる。

【0018】そして、前記架橋反応は、前記高エネルギー線を電子線とすれば架橋を完結させることができる(請求項3)。

基、 n は1~100の整数であり、式中の一般式II、【化8】

..... II グラフト鎖

10以上の重合体のブロック鎖Aと、一般式III、【化9】

..... III ブロック鎖B

【0019】さらに前記非水系電解液をポリアルキレンオキサイドおよびリチウム系無機塩から成るものとし(請求項4)、或は高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成るもの(請求項5)とすることができ。

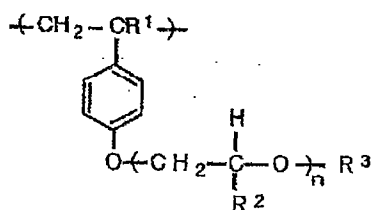
【0020】このような製造方法により、簡単かつ確実に高温或は低温においても機械的強度の劣化がなく、電解液の漏出がなく、イオン伝導性の高い自己架橋型高分子固体電解質を製造することができる。

【0021】また、本発明の製造方法により、自己架橋型高分子固体電解質を製造すれば、高温においても、低温下でも電解液の漏出がなく、機械的強度の劣化がなく、イオン伝導性の高い自己架橋型高分子固体電解質が得られる(請求項6)。

【0022】以下、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本発明者等は、ブロック-グラフト共重合体の特性を生かして、より機械的強度に優れ、保液性が良く、かつ高温或は低温において電池特性に劣化のない高分子固体電解質を得るには、ブロック-グラフト共重合体を架橋して三次元網状構造にすれば有効であることに着目し、本発明を完成させたものである。

【0023】本発明の自己架橋型高分子固体電解質の構成要素である架橋高分子の元になるブロック-グラフト共重合体は、前述の特許第1842047号に開示されているものと基本的には共通する部分もあるが、ここに更めてその構造を示すと、一般式I、

【化10】

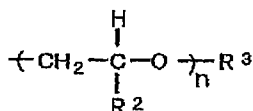


(ここに、 R^1 は水素原子、メチル基またはエチル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 はアルキル基、アリール基、アシル基、シリル基またはシアノアルキル

10

..... I ブロック鎖A

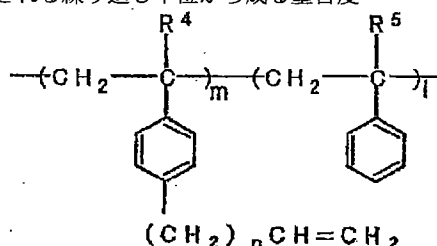
基、 n は 1~100 の整数であり、式中の一般式 I I、
【化 1 1】



..... II グラフト鎖

で示されるグラフト鎖の数平均分子量は 45 以上 4400 以下である) で表される繰り返し単位から成る重合度

10 以上の重合体のブロック鎖 A と、一般式 I I I、
【化 1 2】



..... III ブロック鎖B

(ここに、 R^4 および R^5 は水素原子、メチル基またはエチル基、 n は 2 または 3 の整数である。1 と m の総計は 300 以上であり、1 と m の成分比は 95 : 5 ~ 50 : 50 であり、1 と m の配列方法は、ランダムもしくは交互である) で表される繰り返し単位から成る重合度 300 以上のランダムあるいは交互共重合体のブロック鎖 B とから構成され、ブロック鎖 A とブロック鎖 B の成分比が 1 : 30 ~ 30 : 1 である重合度 310 以上のブロック-グラフト共重合体である。

【0024】このブロック-グラフト共重合体は、夫々一般式 I および I I I で表される同種または異種の繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖 A と B が、例えば、AB、BAB、BAB'、BAB' AB というように任意に配列されて成るものである。重合体のブロック鎖 A の重合度は 10 以上、同じく B の重合度は 300 以上、またこの両ブロック鎖 A、B の成分比は 1 : 30 ~ 30 : 1 であり、共重合して得られるブロック-グラフト共重合体の重合度は 310 以上である。

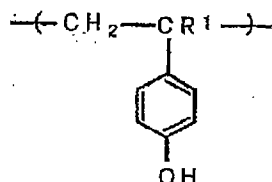
【0025】重合体のブロック鎖 A は、高分子電解質としての機能を果たす部分であり、重合度が 10 未満ではこのポリマーの特徴であるイオン導電性ドメインが連続相となるマイクロ相分離構造を示さず、また、ブロック鎖 B は、機械的強度を保持する部分のため、重合度が 300 未満ではポリマー分子間のブロック鎖 B 同士の鎖の絡

み合いが不十分で、ポリマー膜の機械的強度が低下してしまう。同様の理由でブロック鎖 A とブロック鎖 B の成分比が、1 : 30 未満ではグラフト成分が少なすぎてイオン伝導能が低下し、高分子電解質としての機能を保つことが難しくなり、また 30 : 1 を超えると、グラフト成分の影響が大き過ぎて、ブロック鎖としての幹分子成分が少なくなり、機械的強度が保持しにくくなる。

【0026】ブロック鎖 B を構成するモノマー M (例えばブテニルスチレン) は、架橋サイトで電子線等の高エネルギー線を照射することによりモノマーのジエン部分が容易に解裂し、架橋体とすることができる。しかし、M だけから構成されるポリマーはガラス転移温度 (T_g) が 70℃ 以下と低く、またモノマー自体が非常に高価であるため、コストの大幅な削減と T_g の上昇を目的として、安価なスチレンモノマー L をモノマー M に添加し、コポリマー化した。1 と m の比率は、95 : 5 ~ 50 : 50 であることが必要で、95 : 5 以下では電子線を照射しても架橋密度が低過ぎて電解液を添加した時の膜の強度が弱く、50 : 50 以上では得られたポリマーの T_g が低く、また製造コストも非常に高くなってしまふ。1 と m の配列方式は、ランダムもしくは交互が好適で、これがもしブロック状になるとブロック鎖 B の中で再度マイクロ相分離が起こる可能性があるため、電子線等の高エネルギー線を照射してもブロック鎖 B を強固に架

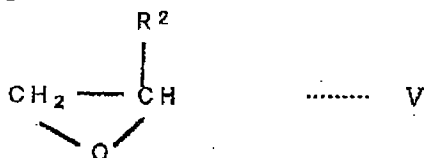
橋することができなくなる可能性がある。

【0027】このブロックグラフト共重合体を得るに



(式中 R^1 は前記に同じ)で表される繰り返し単位からなる重合体のブロック鎖Cと、前記一般式I I Iで表されるくり返し単位からなる重合体のブロック鎖Bから構成されている幹分子鎖となるブロック共重合体Tを合成し、次に、このブロック共重合体Tが持つ側鎖のヒドロキシル基に、一般式 RMe (ここに、 R は t -ブチルエーテル、ジフェニルエチレン、ベンジル、ナフタレンまたはクミル基、 Me はナトリウム、カリウム、またはセシウム原子である)で表される有機アルカリ金属を反応させてカルバニオン化し、これに下記一般式V、

【化14】



(ここに、 R^2 は前記に同じ)で表されるアルキレンオキシサイドを加えてグラフト鎖を成長させればよい。

【0028】この際、出発原料として用いられるブロック鎖BおよびCからなる幹高分子としてのブロックグラフト共重合体Tは、先ず、4-ヒドロキシスチレン等で例示される前記一般式I Vで示される残基を含有するモノマー化合物について、そのフェノール性水酸基をトリアルキル基やトリアルキルシリル基で保護しておき、これとトリアルキルシリルスチレン、あるいは α -アルキルトリアルキルシリルスチレン等のモノマー化合物をリビングアニオン重合法により重合し、次に酸等で加水分解することによって得ることができる。

【0029】この重合に用いられる開始剤には、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム等の有機金属化合物が例示されるが、これらの内では特に、 sec -ブチルリチウムが好ましい。この使用量は、仕込み化合物量と共に得られる重合体の分子量を決定するので、所望の分子量に応じて決めればよい。また、開始剤濃度は、得られたブロック共重合体Tを構成するブロック鎖Cの重合度が10以上あるので、通常は反応溶媒中で $10^{-2} \sim 10^{-4}$ モル/リットルになるように調整する。

【0030】重合は一般に有機溶媒中で行われるが、これに使用される有機溶媒としては、ジオキサン、テトラ

は、例えば、下記一般式I V、

【化13】

..... IV ブロック鎖C

10

ヒドロフラン等のアニオン重合用の溶媒が好ましい。重合に供するモノマー化合物の濃度は、1~10重量%が適切であり、重合反応は、圧力 10^{-5} Torr以下の高真空下、または精製して水分等の有害物質を除去したアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気中で、攪拌下に行うのが好ましい。

【0031】保護基の脱離は、アセトン、メチルエチルケトン等の溶媒中で加熱下に塩酸または臭化水素酸等の酸を滴下することによって容易に行うことができる。

20

【0032】このようにして得られたブロック共重合体Tのヒドロキシル基のカルバニオン化は、これをテトラヒドロフラン等の溶媒に、濃度が1~30重量%、好ましくは1~10重量%になるように溶解し、これに有機アルカリ金属を加え、0~40℃で30分~6時間攪拌することにより行われる。

【0033】この反応に用いられる有機アルカリ金属としては、例えば、 t -ブトキシカリウム、ナフタレンカリウム、ジフェニルエチレンカリウム、ベンジルカリウム、クミルカリウム、ナフタレンナトリウム、クミルセシウム等が挙げられるが、これらの内では特に、 t -ブトキシカリウムが好ましい。

【0034】カルバニオン化したブロック共重合体Tは、次に前記一般式Vで示されるアルキレンオキシサイド、例えば、エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド等を蒸気状あるいは液状で加え、40~80℃で5~48時間攪拌すると、ブロックグラフト共重合体を得ることができる。アルキレンオキシサイドをグラフト化した重合溶液は、これを水中に注ぐとブロックグラフト共重合体が沈殿し、それをろ過、乾燥して単離する。

30

【0035】このブロックグラフト共重合体のキャラクタリゼーションは、膜浸透圧計で数平均分子量を測定し、赤外吸収スペクトル、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ で構造や組成を決定し、その結果からグラフト鎖の重合度を決定することができる。また、GPC溶出曲線で、目的物が単離できているか否かの判断と分子量分布を推定することができる。

【0036】この幹分子となるブロック共重合体Tの重合およびこのグラフト鎖成長のための反応は、通常有機溶媒中で行われるが、これに使用できる有機溶媒の例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサン、テトラヒ

50

ドロピラン、ベンゼン等が挙げられる。また重合停止剤としては、例えば、ヨウ化メチル、塩化メチル等を挙げることができる。

【0037】グラフト鎖の長さの制御は、ブロッケーグラフト共重合体に含まれるブロック鎖Cのモル数と、カ

$$\left(\frac{\text{アルキレンオキシドのモル数}}{\text{有機アルカリ金属のモル数}} \right) \times \text{アルキレンオキシドの分子量} \cdots \textcircled{1}$$

【0038】例えば、グラフト鎖の長さが数平均分子量で2000のブロッケーグラフト共重合体を製造するには、ブロック鎖Cを 7×10^{-3} モル含むブロッケーグラフト共重合体に、有機アルカリ金属を 5×10^{-3} モル加えてカルバニオン化した後、アルキレンオキシド22gを加えればよい。また、グラフト鎖の長さが数平均分子量で45のブロッケーグラフト共重合体を製造するには、上記各成分を全て等モルにすればよい。さらに数平均分子量が45～4400のものでは、その中間を任意に選択することにより達成される。

【0039】次に、前記ブロッケーグラフト共重合体を架橋して架橋型高分子とし、これに非水系電解液を添加して自己架橋型高分子固体電解質を製造する方法について述べる。

【0040】前記ブロッケーグラフト共重合体の架橋は、高エネルギー線を照射して架橋反応を完結させる。架橋反応の励起手段としては、電子線（放射線）、紫外線（光）および熱線があり、エネルギーレベルとして夫々 $10^3 \sim 10^6$ eV、数eVおよび 10^{-2} eVのオーダー領域にある。架橋方法は、これらの手段から選択すればよいが、本発明では、エネルギーレベルが高く、制御し易く、ラジカル発生剤を必要としない電子線による架橋が適しており、電子線照射装置としてCB250/30/180L（岩崎電気社製商品名）を使用した場合、加速電圧200kV、線量5～50Mradの照射条件が効果的であった。

【0041】熱線による架橋は、広範囲の架橋を再現性良く行うためには不向きであり、紫外線は簡便な方法であるが、フィルムの形態によっては、うまく架橋できない場合があった。また、熱線と紫外線の併用による架橋方法では、架橋剤を励起するためのラジカル発生剤が必要であるが、これを使用することで反応系がより複雑になると同時に、場合によっては、リチウムイオンの輸送に悪影響を及ぼすことになる。

【0042】以下、用途別の特性を重視した非水系電解液の構成と自己架橋型高分子固体電解質の製造方法について述べる。

〔高温作動型（60～80℃）大型電池用電解液の構成〕電気自動車あるいは電力平坦化用等の高温（60～80℃）で作動する大型電池に最適な電解液は、熱安定性が高く、しかも高温時においても蒸気圧の発生しないポリアルキレンオキシドを主体とすることが好ましく、本発明の架橋ブロッケーグラフト共重合体に適合す

ルバニオン化するときの有機アルカリ金属の量と、アルキレンオキシドの量とで決定される。すなわち、有機アルカリ金属の量は、ブロック鎖Cのモル数を超えてはならず、また、グラフト鎖の長さは、下記数式①で表される。

ることがわかった。

【0043】前記架橋ブロッケーグラフト共重合体に添加されるポリアルキレンオキシドにはジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジプロピルエーテルおよびこれら化合物のエチレングリコール構造をプロピレングリコール構造に置き換えた化合物が挙げられ、その1種または2種以上の組み合わせで使用される。

【0044】ポリアルキレンオキシドに添加されるリチウム系無機塩の種類は、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、および $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ から選択される少なくとも一種の化合物が良い。ポリアルキレンオキシドに対する塩濃度は、0.5～3モル/リットルが好ましく、0.5モル/リットル以下では電極中のイオンキャリア数が少なくなり、電極利用率が低下する。また、ブロッケーグラフト共重合体に対する添加割合は、20重量%以上がよく、好ましくは100～300重量%である。

【0045】〔低温特性（室温～20℃）を重視した民生用小型電池に最適な非水系電解液の構成〕カメラやビデオ等で使用される民生用小型電池に最適な高分子固体電解質には、特に低温（室温～20℃）時においてもイオン伝導性が低下しないことが求められる。そこで本発明では、粘性の高い環状炭酸エステル類の他に、低粘度で誘電率の高い直鎖状炭酸エステル類や直鎖状エステル類等を加え、非水系電解液全体の粘度を低下させた。

【0046】上記架橋ブロッケーグラフト共重合体に添加される非水系電解液の構成は、高沸点環状炭酸エステル類、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類のいずれか、およびリチウム系無機塩から成る。具体的には、高沸点環状炭酸エステル類としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトンおよび2-メチル-γ-ブチロラクトンから選択される少なくとも一種であり、低沸点直鎖状エステル類または炭酸エステル類としては、1, 2-ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジオキソラン、4-メチ

ルジオキソラン、2-メチルジオキソラン、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランから選ばれる少なくとも一種であって、両者は混合して使用され、その混合比率（容量比）は、20：80～80：20が好適である。

【0047】リチウム系無機塩の種類は、前記高温型電解液のものと同じであり、前記有機溶媒に対する塩濃度は、0.5～3モル／リットルが好ましく、0.5モル／リットル以下では電極中のイオンキャリア数が少なく

なり、電極利用率が低下する。また、架橋ブロッカーグラフト共重合体に対する添加割合は20重量%以上がよく、好ましくは100～300重量%である。

【0048】前記架橋ブロッカーグラフト共重合体への非水系電解液の配合方法には特に制限はなく、例えば、架橋ブロッカーグラフト共重合体に非水系電解液を添加して常温または加熱下に機械的に混練する方法、架橋ブロッカーグラフト共重合体と非水系電解液との共通溶媒に溶解した後成膜し、得られた膜を非水系電解液に浸漬する方法等から選択すればよい。特に後者の方法は、架

【0049】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。なお、実施例中のブロック共重合体は、ポリブテニルスチレンとポリスチレンの共重合体からなるブロック鎖をポリ（スチレン-*c o*-ブテニルスチレン）とし、さらに各ブロック成分を「-*b*」でつないで、例えばポリスチレン、ポリブテニルスチレン、ポリヒドロキシスチレン、の3成分3元ブロック共重合体を、「ポリ（スチレン-*c o*-ブテニルスチレン-*b*-ヒドロキシスチレン-*b*-スチレン-*c o*-ブテニルスチレン）」と表記し、ブロッカーグラフト共重合体は、各成分を「-*g*-」でつないで、例えばポリスチレン、ポリブテニルスチレン、ポリヒドロキシスチレンの3成分3元ブロック共重合体とポリエチレンオキシドとのブロッカーグラフト共重合体を、「ポリ[スチレン-*c o*-ブテニルスチレン-*b*-（ヒドロキシスチレン-*g*-エチレンオキシド）-*b*-スチレン-*c o*-ブテニルスチレン]」と表記する。

【0050】

【実施例】

（実施例1-1）[ポリ（スチレン-*c o*-ブテニルスチレン-*b*-*t e r t*-ブトキシスチレン-*b*-スチレン-*c o*-ブテニルスチレン）・・・幹高分子鎖となるブロック共重合体Tの合成]

10⁻⁵ Torrの高真空中でテトラヒドロフラン250

ml中に開始剤として*s e c*-ブチルリチウムの1.71×10⁻⁴モルを仕込んだ。この混合溶液を-78℃に保ち、テトラヒドロフラン100mlで希釈した4.46gのスチレンと6.77gのブテニルスチレンの混合溶液を添加して、15分間攪拌しながら重合させた。この反応溶液は淡黄色を呈した。次に、テトラヒドロフラン100mlで希釈した*t e r t*-ブトキシスチレンを7.54g加えて15分間、攪拌下で重合させた。この溶液は濃黄色を呈した。これにテトラヒドロフラン100mlで希釈した4.46gのスチレンと6.77gのブテニルスチレンとの混合溶液を加え、さらに15分間、攪拌下で重合させた。このとき溶液は、再度淡黄色を呈した。重合終了後、反応混合物をメタノール中に注ぎ、得られた重合物を沈殿させた後、分離し、乾燥して30.0g（重合収率100%）の重合体を得た。

【0051】この重合体のGPC溶出曲線は、単峰性であり、分子量分布（*M_w*/*M_n*）も1.02と極めて高い単分散性を示した。膜浸透圧法により測定した数平均分子量は17.5×10⁴ g/モルであり、¹H-NMRの分析結果は、以下の通りであった。

¹H-NMR（CDCl₃）；

1.1～1.9 ppm：（ブロード、-CH₂-CH-，3H）

1.0～1.2 ppm：（s，*t*-butyl，9H）

1.9～2.2 ppm：（s，-CH₂-，2H）

2.2～2.5 ppm：（s，-CH₂-，2H）

4.6～4.9 ppm：（d，=CH₂，2H）

5.4～5.7 ppm：（s，-CH=，1H）

6.0～6.8 ppm：（ブロード，phenyl，4H）

【0052】これらの結果から、得られた重合体がポリ（スチレン-*c o*-ブテニルスチレン-*b*-*t e r t*-ブトキシスチレン-*b*-スチレン-*c o*-ブテニルスチレン）であることが確認された。また、各モノマーの重合度は、末端のスチレンとブテニルスチレンが夫々250で計500、両末端で計1000となり、*t e r t*-ブトキシスチレンが250で、総計1250であった。

【0053】次に、得られたトリブロック共重合体をアセトンに溶解し、塩酸を用いて還流下6時間の加水分解を行うことにより、スチレン25部、ブテニルスチレン25部/ヒドロキシスチレン25部/スチレン25部、ブテニルスチレン25部からなるポリ（スチレン-*c o*-ブテニルスチレン-*b*-ヒドロキシスチレン-*b*-スチレン-*c o*-ブテニルスチレン）を合成した。このトリブロック共重合体の¹H-NMRの分析結果は、以下の通りであった。

¹H-NMR（1,4-Dioxane-d₈）；

1.0～1.8 ppm：（ブロード、-CH₂-CH-，3H）

1.9～2.2 ppm：（s，-CH₂-，2H）

2. 2~2.5 ppm: (s, $-\text{CH}_2-$, 2H)
 4. 6~4.8 ppm: (d, $=\text{CH}_2$, 2H)
 5. 3~5.7 ppm: (s, $-\text{CH}=\text{}$, 1H)
 6. 0~7.2 ppm: (ブロード, phenyl, 4H)
 7. 2~7.4 ppm: (ブロード, $-\text{OH}$, 1H)

【0054】なお、このポリ(スチレン-*c o*-プテニルスチレン-*b*-ヒドロキシスチレン-*b*-スチレン-*c o*-プテニルスチレン)におけるスチレン、プテニルスチレン/ヒドロキシスチレン/スチレン、プテニルスチレンの組成比と分子量は、各モノマーの仕込み量と開始剤の濃度とから任意に選択することができる。

【0055】(実施例1-2) [エチレンオキシドによるポリ(スチレン-*c o*-プテニルスチレン-*b*-ヒドロキシスチレン-*b*-スチレン-*c o*-プテニルスチレン)からのブロックグラフト共重合体の合成]

前記実施例1-1で得られたポリ(スチレン-*c o*-プテニルスチレン-*b*-ヒドロキシスチレン-*b*-スチレン-*c o*-プテニルスチレン)の22.5gを、 10^{-5} Torrの高真空下で1000mlのテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に25℃で17.5ミリモルのtert-ブトキシカリウムを加えた。この溶液を1時間攪拌後、エチレンオキシド44.0gを添加した。これを70℃に保ち、20時間攪拌を続けた。その後、ヨウ化メチルを加えて重合を停止させてから、反応液を水中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させて分離乾燥した。得られた重合体(サンプル番号T-1)は、58.7g(収率88.9%)であった。

【0056】この重合体T-1のGPC溶出曲線は、単峰性で対称性が良く、分子量分布(M_w/M_n)も1.

1.0と極めて狭い単分散性を示したことにより、これが単一の重合体であることを確認した。さらに、図1に示したように、 ^{13}C -NMR測定の結果、幹分子であるヒドロキシスチレンへのグラフト化率は、ほぼ100%であり、ポリエチレンオキシドの組成は61.6%、グラフト鎖の重合度が23.8(数平均分子量は、1040g/モル)であることを確認した。

【0057】(実施例1-3) [ブロックグラフト共重合体の電子線架橋]

上記ブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1)の3.0gをテトラヒドロフラン(THF)に溶解した後、テフロン板状に流延した。この試料をアルゴン気流下、室温で24時間静置して過剰の溶媒を除去した後、さらに90℃で24時間減圧乾燥して膜厚さ約30 μm のフィルムを得た。このフィルムに加速電圧200kV、線量10Mrad.の電子線を照射して架橋した後、架橋度を評価するために再度テトラヒドロフランに浸漬した。その結果、フィルムの厚さは40 μm と約30%程度厚くはなったが、形状は浸漬前と殆ど変化がなかった。

【0058】(実施例2) [異なる組成を有するブロックグラフト共重合体の合成]

添加するエチレンオキシドの量を変えた以外は、実施例1-2と同様の条件と方法でブロックグラフト共重合体を合成し、その組成を表1に示した。得られたブロックグラフト共重合体は、いずれも単一で、分子量分布の狭い重合体であった。

【0059】

【表1】

サンプル NO.	エチレン オキシドの 添加量(g)	グラフト鎖			ブロックグラフト共重合体の 数平均分子量($M_n \times 10^{-4}$)	
		組成 (%)	数平均分子量 (M_n)	重合度 (n)	グラフト鎖部分	全体
T-2	18.5	39.0	413	9.4	10.3	26.4
T-3	29.0	44.9	596	13.5	14.9	31.0

【0060】(実施例3~13) [エネルギーの異なる電子線を照射した時の架橋度評価]

実施例1-2および実施例2で合成したブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1~T-3)を使用して実施例1-3と同様の方法でフィルム化し、エネルギ

ーの異なる電子線を照射した時の架橋度を評価した。架橋条件と架橋度を評価した結果を表2に示した。

【0061】

【表2】

	ブロッケーグラフト 共重合体の サンプル No.	電子線照射		THFに対する 溶解性
		ビーム電流 (mA)	線量 (Mrad)	
実施例3	T-1	10	2	かなり膨潤
実施例4	T-1	10	5	膨潤
実施例5	T-1	25	30	不溶
実施例6	T-1	25	50	不溶
実施例7	T-2	10	5	膨潤
実施例8	T-2	10	10	不溶
実施例9	T-2	12.5	50	不溶
実施例10	T-3	10	5	膨潤
実施例11	T-3	10	10	不溶
実施例12	T-3	12.5	25	不溶
実施例13	T-3	25	100	フィルムの劣化

加速電圧はすべて200KVとした。

【0062】これらの結果から、ブロッケーグラフト共重合体の架橋には、10Mrad. 以上の電子線照射が必要であり、THFに不溶化することが明らかとなった。10Mrad. 以下では、架橋反応が円滑に進行せず、また、100Mrad. 以上の照射では、フィルムの劣化が激しく、膜強度も弱かった。従って、本発明における、電子線照射量の適正值は、10～50Mrad. である。

【0063】（実施例14）〔ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩からなる非水系電解液を添加した高温電池用自己架橋型高分子固体電解質の製造〕

実施例1～2で得られたブロッケーグラフト共重合体（サンプル番号T-1）5.0gを、1、4-ジオキサン100mlに溶解した後、テフロン板状に流延した。この試料をアルゴン気流下、室温で24時間静置して過剰の溶媒を除去した後、90℃で24時間減圧乾燥して膜厚さ100μmのフィルムを得た。このフィルムに加速電圧200kVで線量25Mrad. の電子線照射を行い架橋した後、ポリエチレングリコールジメチルエーテル（Mn=350）にLiClO₄を溶解し、1.0モル/リットルの濃度に調整した電解液に20時間浸漬した。その結果、フィルムの厚さは、130μmと多少厚くなったが、形状は浸漬前と殆ど変化がなかった。

【0064】このようにして得られた高分子固体電解質薄膜は、ブロッケーグラフト共重合体の自重に対して150重量%のポリエチレングリコールジメチルエーテルを含有しているにも拘らず、強靱で動的粘弾性試験機R

SA-II（Rheometric Inc. 社製商品名）による弾性率は、 1.1×10^6 dyne/cm² 以上を示した。また、本高分子固体電解質薄膜を50kg/cm²の荷重で圧縮しても、内部に添加されたポリエチレングリコールジメチルエーテルは滲出しなかった。

【0065】示差熱天秤を用いた熱分析では、この薄膜の重量減少は150℃まで皆無であり、非常に高い熱安定性を示すと共に、高温においても揮発成分が発生しないため、極めて安全性の高い高分子固体電解質といえる。また、この膜を直径10mmの円板状に切り出し、両面にリチウム極板を挟んで電極を形成し、周波数5Hz～5MHzの交流インピーダンス測定装置：マルチフリクエンシーLCRXメーター：モデル4192A（横河ヒューレットパッカード社製商品名）を用い、複素インピーダンス法によりイオン伝導度を算出した。その結果、80℃で 1.0×10^{-3} S/cmの値を得た。

【0066】（実施例15～22）〔種類の異なるポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩を添加した自己架橋型高分子固体電解質の製造〕
非水系電解液として表3に示したポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩とに変えた他は、実施例14と同様にして高分子固体電解質を作製し、同様の試験をして評価結果を表3に示した。

【0067】

【表3】

	ブロック- グラフト 共重合体の 種類	電子線の 照射量 (Mrad)	ポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩の種類と添加率					弾性率 (*)	イオン伝導度 (***)
			ポリアルキレンオキサイド (容量比)	リチウム系無機塩		添加率 (重量%)			
				種類	濃度 (*)				
実施例 15	T-1	10	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (70) ジエチレングリコールジメチルエーテル (30)	LiPF ₆	0.5	200	1.6	1.6	
実施例 16	T-1	25	ポリエチレングリコール、Mn200	LiBF ₄	1.0	190	1.7	1.7	
実施例 17	T-1	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500	LiPF ₆	1.2	120	4.9	0.2	
実施例 18	T-2	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (50) ジエチレングリコールジエチルエーテル (50)	LiClO ₄	1.0	110	3.0	1.4	
実施例 19	T-2	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (30) ジエチレングリコールジメチルエーテル (70)	LiCF ₃ SO ₃	1.2	160	2.7	4.0	
実施例 20	T-3	10	ジエチレングリコール ジエチレングリコールジメチルエーテル (20)	LiAsF ₆	3.0	70	3.3	0.2	
実施例 21	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (30) ジエチレングリコールジエチルエーテル (70)	LiClO ₄	1.0	190	1.5	4.1	
実施例 22	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350	LiPF ₆	1.0	160	2.0	1.2	

*: (モル/リットル)、**: (10⁻⁶dyne/cm⁻²)、***: (80°C、10⁻³S/cm)

*: (モル/リットル)、**: (10^{-6} dyne/cm²)、***: (80°C、 10^{-3} S/cm)

40

【0068】この表3から、本発明の自己架橋型高分子固体電解質は、多量の電解質を含有しているにも拘らず、膜強度が高く、また高温においても安定で、高イオン伝導度を維持できることがわかった。

【0069】(実施例23～30) [異なる有機溶媒とリチウム系無機塩とからなる非水系電解液を添加した、民生用小型電池に最適な自己架橋型高分子固体電解質の製造]

ブロックグラフト共重合体(サンプル番号T-1～T-3)から調整したフィルムに電子線(放射線)を照射して架橋した後、異なる有機溶媒とリチウム系無機塩とからなる非水系電解液を添加することにより、低温特性に優れた架橋型高分子固体電解質を製造し、同様な評価テストを行ったところ、表4に示した結果が得られた。

【0070】

【表4】

	ブロック グラフト 共重合体の 種類	電子線の 照射量 (Mrad)	非水系電解液の種類と添加率					弾性率 (**)	イオン伝導度 (***)		
			有機溶媒 (容量比)	リチウム系無機塩 種類		添加率 (重量%)					
							濃度 (*)				
実施例23	T-1	10	エチレンカーボネート テトラヒドロフラン	(50) (50)	LiClO ₄	1.0	180	4.0	25℃	2.8	1.3
実施例24	T-1	25	エチレンカーボネート ジエチルカーボネート	(70) (30)	LiPF ₆	1.2	130	4.3	1.4	0.5	
実施例25	T-2	10	γ-ブチロラクトン 1、2-ジメトキシエタン	(20) (80)	LiAsF ₆	1.5	200	1.6	3.2	1.7	
実施例26	T-2	10	プロピレンカーボネート ジオキソラン	(60) (40)	LiPF ₆	2.0	160	6.1	1.3	0.2	
実施例27	T-2	25	2-メチルγ-ブチロラクトン 2-メチルチオラビトロフラン	(60) (40)	LiCF ₃ SO ₃	0.5	150	3.0	2.6	1.6	
実施例28	T-3	10	エチレンカーボネート 1、2-ジメトキシエタン	(60) (40)	LiClO ₄	1.0	170	2.0	1.7	0.7	
実施例29	T-3	25	エチレンカーボネート アセトニトリル	(80) (20)	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1.0	160	8.2	1.2	0.3	
実施例30	T-3	25	プロピレンカーボネート ジエチルカーボネート	(70) (30)	LiPF ₆	1.0	160	7.1	1.6	0.3	

*：(モル/リットル)、**：(10⁻³dynes/cm²)、***：(10⁻³S/cm)

*: (モル/リットル)、**: (10⁻¹dyne/cm²)、***: (10⁻³S/cm)

【0071】この結果より、本発明による架橋型高分子固体電解質は、低温においても優れたイオン伝導性を発現し、また、膜強度の高い固体電解質であることがわかった。

【0072】(比較例1) 米国特許第5,296,318号に記載の高分子固体電解質の形成方法に従い、膜厚100μmのフィルム状固体電解質を作製した。ポリマーはKynar FLEX 2801 (Atochem社製商品名) 1.5gと1モル/リットルのLiPF₆を溶解したプロピレンカーボネート1.5gを9gのテトラヒドロフランに溶解、混合した後、テフロン製シャーレ

上にキャストし、室温下で10時間放置することにより膜厚100μmのフィルムを得た。このフィルムをガラス板上に半日程放置したところ、フィルムの中から電解液のプロピレンカーボネートが流出した。

【0073】(比較例2) 特公平5-74195号公報記載のポリマー、すなわち、本発明の実施例1で使した架橋前のブロックグラフト共重合体から膜厚100μmのフィルム状固体電解質を作製した。このフィルムを実施例20に示すポリアルキレンオキサイドとLi系無機塩とからなる電解液に浸漬したところ、約2分間で溶解した。また、同じフィルムを実施例25に示す組成

の非水系電解液に浸漬したところ、約 3 0 秒間で溶解してしまった。

【0 0 7 4】なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【0 0 7 5】例えば、上記説明では、本発明の自己架橋型高分子固体電解質を二次電池素子として説明したが、本発明は、一次電池素子、コンデンサー、エレクトロクロミックディスプレイまたはセンサー等の各種固体電気化学素子に用いても有効であることは言うまでもない。

【0 0 7 6】

【発明の効果】本発明の自己架橋型高分子固体電解質は、その構成要素であるブロックグラフト共重合体が、1) 明確なマイクロ相分離構造を示す、2) 機械的強度の高い幹分子が疑似架橋構造を形成し、構造保持の役目を果たすと共に材料強度を高める。さらに電子線架橋を行うことにより、相構造の固定化が可能であるため、いかなる種類の電解液をも添加することができる、3) グラフト成分が比較的低分子でも連続相を形成し、金属イオンの通路を確保する、4) グラフト成分が相溶化剤としての機能を有するため、あらゆる種類の大量の電解

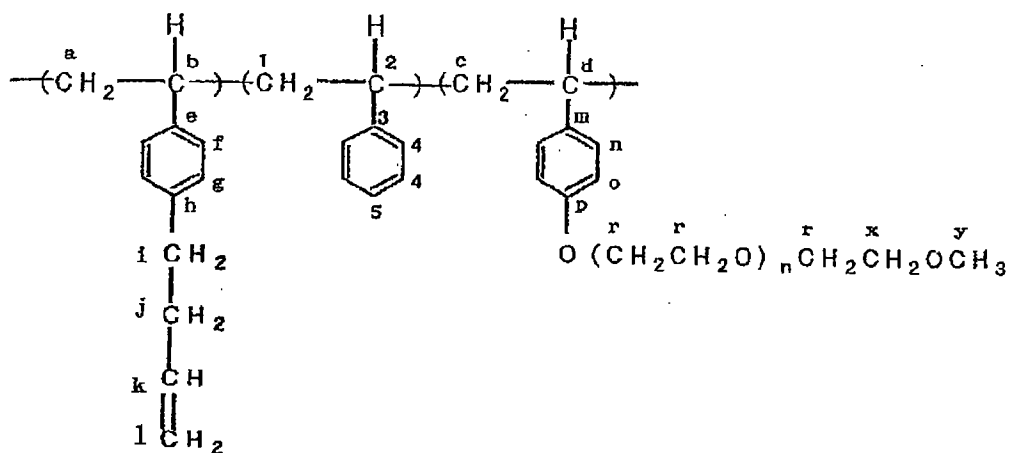
液をフィルム内に安定に保持できる、5) 分子内に架橋サイトを有しているため、架橋剤やラジカル重合開始剤等を添加しなくとも架橋できる、という諸特性を持っている。

【0 0 7 7】従って、本発明の自己架橋型ブロックグラフト共重合体にポリアルキレンオキサイドとリチウム系無機塩から成る非水系電解液を添加した自己架橋型高分子固体電解質を電力平坦用や電気自動車等の高温で作動するリチウムイオン二次電池に応用すると、電池の小型化、薄膜化に非常に有効であると共に、極めて安全性の高い電池を作製することができる。また、低沸点有機溶剤とリチウム系無機塩とから成る非水系電解液を本発明の自己架橋型ブロックグラフト共重合体に添加したフィルム状自己架橋型高分子固体電解質は、低温特性に優れ、漏液がなく、機械的強度に優れているため、民生用小型電池に適合している。本発明は、これらの異なる用途にあまねく対応できる自己架橋型高分子固体電解質と、特にこれを安価なモノマーを使用して低コストで製造する方法を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1 - 2 で得られたブロックグラフト共重合体の¹³C-NMR スペクトルを示す図面である。

【図1】

 ^{13}C -NMR (THF-d₈)

(単位: ppm)		
a, c, 1: 42.7	j: 35.5	r: 70.4
b, d, 2: 40.3	k: 139.1	x: 72.8
3, e: 146.2	l: 116.3	y: 58.9
f: 127.1	m: 137.4	5: 126.0
g: 133.6	4, n: 127.9	
h: 140.8	o: 114.8	
i: 36.3	p: 157.7	

フロントページの続き

(72)発明者 上野 方也
群馬県安中市磯部2丁目13番1号 信越化
学工業株式会社群馬事業所内

(72)発明者 五十野 善信
長岡市学校町2-14-21-410
(72)発明者 高野 敦志
長岡市左近町133-5

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-043523

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

C08F293/00

H01B 1/12

(21)Application number : 09-215561

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.07.1997

(72)Inventor : HIRAHARA KAZUHIRO

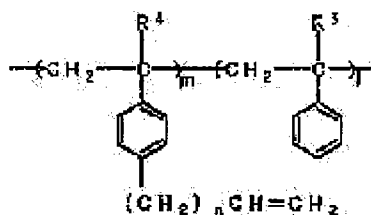
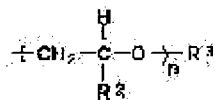
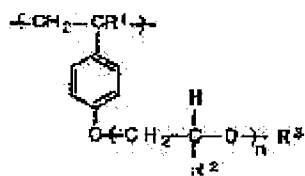
NAKANISHI NOBORU

UENO MASAYA

ISONO YOSHINOBU

TAKANO ATSUSHI

(54) BLOCK-GRAFT COPOLYMER AND SELF-CROSSLINKING SOLID POLYELECTROLYTE PRODUCED BY USING THE SAME AND PRODUCTION OF THE POLYELECTROLYTE



(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a block-graft copolymer useful for a self-crosslinking solid polyelectrolyte adapted for electric cells, the polyelectrolyte being inexpensive, apart from swelling and dissolving in each kind of electrolytes, excellent in liquid-retainability and mechanical strength.

SOLUTION: This copolymer is obtained by including (A) a block chain of a polymer having a polymerization degree of ≥ 10 , the chain comprising the repeating unit of formula I (R_1 is H, etc.; R_3 is an alkyl, etc.; n is 1 to 100; and a number average molecular weight of the graft chain of formula II is 45 to 4400) and (B) a block chain of a polymer having a polymerization degree of ≥ 30 , the chain comprising the repeating unit of formula III (R_4 and R_5 are each H, etc.; n is 2 or 3; $(l+m)$ is ≥ 300 ; $(l:m)$ is (95 to 5):(50 to 50); and (l) and (m) are subjected to random or alternate sequence) in the A:B ratio of (1 to 30):(30 to 1).

The objective copolymer is ≥ 300 in polymerization degree and useful for filmy polymer batteries, etc.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

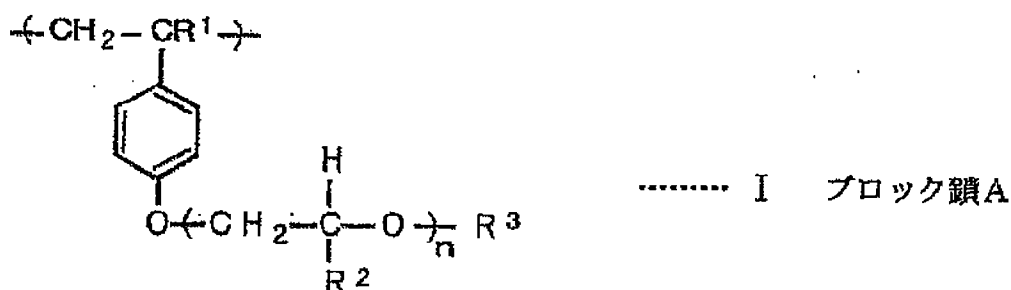
2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

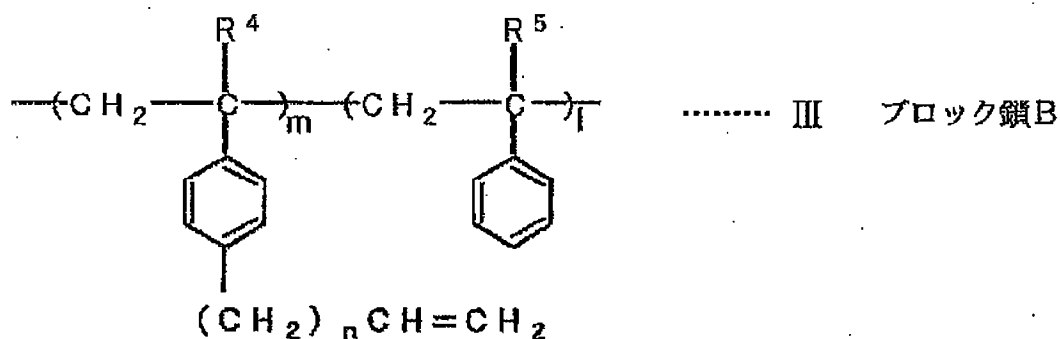
[Claim 1]The general formula I[Formula 1]



(R¹ is an integer of 1-100 here, and a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R² are [a hydrogen atom or a methyl group, and R³ / an alkyl group, an aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and n] the general formulas II in a formula.) [Formula 2]

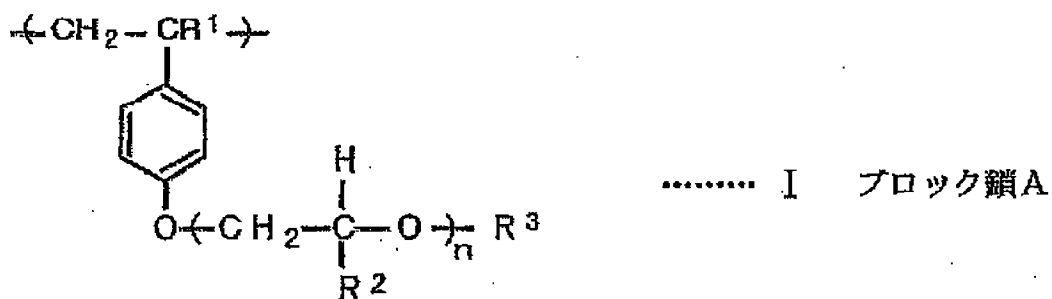


the number average molecular weight of the graft chain come out of and shown -- 4400 or less [45 or more] -- it is -- the block chain A of a with a degree of polymerization [of ten or more] which comprises the repeating unit expressed polymer, and the general formula III, [Formula 3]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and n of R^4 and R^5 are the integers of 2 or 3 here.) The total of l and m is 300 or more, and ingredient ratios of l and m are 95:5–50:50, and an arraying method of l and m , random or alternation — it is — a with a degree of polymerization [of 310 or more] whose ingredient ratios of the block chain A and the block chain B it comprises the block chain B of a with a degree of polymerization [of 300 or more] which comprises a repeating unit expressed polymer, and are 1:30–30:1 block graft copolymer.

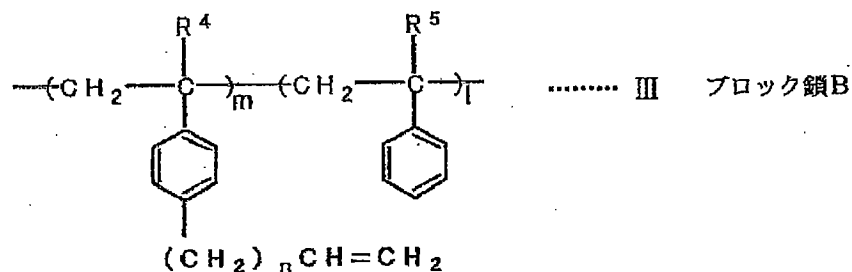
[Claim 2]The general formula I [Formula 4]



(R^1 is an integer of 1–100 here, and a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R^2 are [a hydrogen atom or a methyl group, and R^3 / an alkyl group, an aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and n] the general formulas II in a formula.) [Formula 5]



a number average molecular weight of a graft chain come out of and shown — 4400 or less [45 or more] — it is — the block chain A of a with a degree of polymerization [of ten or more] which comprises a repeating unit expressed polymer, and the general formula III, [Formula 6]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and n of R⁴ and R⁵ are the integers of 2 or 3 here.) The total of l and m is 300 or more, and the ingredient ratios of l and m are 95:5–50:50, and the arraying method of l and m, random or alternation — it is — it comprising the block chain B of a with a degree of polymerization [of 300 or more] which comprises the repeating unit expressed polymer, and, irradiating with a high energy beam a with a degree of polymerization [of 310 or more] whose ingredient ratios of the block chain A and the block chain B are 1:30–30:1 block graft copolymer — a system — the manufacturing method of the self-bridge construction type solid polymer electrolyte characterized by adding a nonaqueous electrolyte after constructing a bridge in the whole.

[Claim 3] A manufacturing method of the self-bridge construction type solid polymer electrolyte according to claim 2, wherein said high energy beam is an electron beam.

[Claim 4] A manufacturing method of the self-bridge construction type solid polymer electrolyte according to claim 2 or 3, wherein said nonaqueous electrolyte comprises polyalkylene oxide and lithium system mineral salt.

[Claim 5] A manufacturing method of the self-bridge construction type solid polymer electrolyte according to claim 2 or 3, wherein said nonaqueous electrolyte comprises either of high boiling point cyclic carbonate, low-boiling point straight-chain-shape ester species, or carbonic ester, and lithium system mineral salt.

[Claim 6]irradiating with a high energy beam a block graft copolymer indicated to said claim 1 — a system — a self-bridge construction type solid polymer electrolyte which adds and can do a nonaqueous electrolyte after constructing a bridge in the whole.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a solid polymer electrolyte useful as a primary battery element and a rechargeable battery element, especially the optimal self-bridge construction type solid polymer electrolyte for a film state polymer battery.

[0002]

[Description of the Prior Art] As a solid electrolyte research and development is done conventionally, what is called inorganic system materials, such as beta-alumina, Li_2TiO_3 , RbAg_4I_5 , AgI , or phosphotungstic acid, are known widely. 2 [however,] whose one specific gravity of an inorganic system material is heavy — it cannot fabricate in arbitrary shape — 3 — a flexible and thin film is not obtained — there is a fault, like the ion conductivity in four room temperatures is low, and it has been a practical problem.

[0003]In recent years, organic system material attracts attention as a material which improves the above-mentioned fault. The general presentation of an organic system Polyalkylene oxide, silicone rubber, It comprises a solid polymer electrolyte which mixed the electrolyte (mainly mineral) used as careers, such as LiClO_4 and LiBF_4 , and in which the polymers used as matrices, such as a fluoro-resin or polyphosphazene, were dissolved. Although such a solid polymer electrolyte is lightweight as compared with an inorganic system material, and is supple and it has the feature that processing to a film and shaping are easy, The research and development for obtaining the solid polymer electrolyte which reveals higher ionic conductivity are done actively, maintaining these features in the past several years.

[0004]The most effective thing as the technique of giving at present more high ion conductivity, A solid polymer electrolyte is made to absorb the aprotic system organic electrolysis liquid conventionally used as a lithium ion battery by a certain method, It is the art used as a gel solid electrolyte (M. Armand, Solid States Ionics, 69, 309 to pp.319 (1994) reference). It divides roughly into the polymers used as a matrix of this gel solid electrolyte, and there are two kinds of constructed type polymers of a bridge, such as straight-chain-shape polymers, such as 1 polyether system and a fluoro-resin, and 2 polyacrylic-acid system, of them.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]As an application of the above-mentioned 1 straight-chain-shape polymers, although I.E.Kelly et al., J.Power Sources14, pp.13 (1985), U.S. Pat. No. 5,296,318, etc. are mentioned, In any case, an electrolysis solution began to leak from polymers, and membranous intensity was vulnerable. In order that an electrolysis solution might work as a plasticizer to the polymers used as a matrix, when the temperature of the system rose, there was a problem of the polymers themselves melting into an electrolysis solution.

[0006]On the other hand, although the method (PCT/JP91/00362, international publication number W091/14294) of using as the crosslinked polymer which polymerizes the liquefied monomer which added the electrolysis solution and contains an electrolyte, etc. are proposed in 2 bridge-construction type polymers, In this method, when the degree of cross linking of the polymer was made high, ionic conductivity fell extremely, when the degree of cross linking was made low on the contrary, the solid intensity (elastic modulus) of the polymer became vulnerable this time, and there was a problem that the film which has sufficient intensity was not obtained.

[0007]On the other hand, these people proposed in the patent No. (it is considered as a invention) 1842047 about the block graft copolymer used as the model of this invention, and its manufacturing method previously. In the patent No. (it is considered as b invention) 1842048. In order to raise the ionic conductivity of this block graft copolymer, to that alkylene oxide unit 0.05-80-mol% of Li, The block graft copolymer constituent with which the mineral salt containing at least one sort of elements chosen from Na, K, Cs, Ag, Cu, and Mg was mixed was proposed as a solid polymer electrolyte.

[0008]In JP,5-74195,B (it is considered as c invention). Again Li cell which contained the composite with the Li-ion salt of the same block graft copolymer as an electrolyte in JP,3-188151,A (it is considered as d invention). The block graft copolymer constituent which adds polyalkylene oxide to the inorganic ion salt composite of the same block graft copolymer as this was proposed.

[0009]Although the organic solvent which dissolves this was added to the obtained block graft copolymer

with mineral salt etc., it dissolved in it and what carried out dry removal of the organic solvent after shaping has been used as a solid polymer electrolyte in the invention of the above (b), (c), and (d), Since any solid polymer electrolyte had a little low ion conductivity, it did not result in utilization.

[0010]Then, in JP,7-109321,A, these people proposed the compound solid electrolyte which made the nonaqueous electrolyte which made a cyclic carbonate solvent and mineral salt with the subject the same block graft copolymer as the above contain for the purpose of ion-conductive improvement. By this, although ion conductivity has improved greatly and film strength also increased by leaps and bounds simultaneously, For example, when it was going to apply this compound solid electrolyte to the noncommercial sized cell which thinks as important the low-temperature (room temperature --20 **) characteristic, it became clear that it is hard to come out of low-temperature characteristic sufficient in cyclic carbonate also with high viscosity and the high melting point. Then, although the necessity of adding so much low-boiling point straight-chain-shape ester and carbonic ester which raise the low-temperature characteristic of a cell and which are known as the general technique as the 2nd ingredient arose, These solvents were good solvents of the above-mentioned block graft copolymer, and when it added so much, the problem of dissolving the solid polymer electrolyte itself produced them.

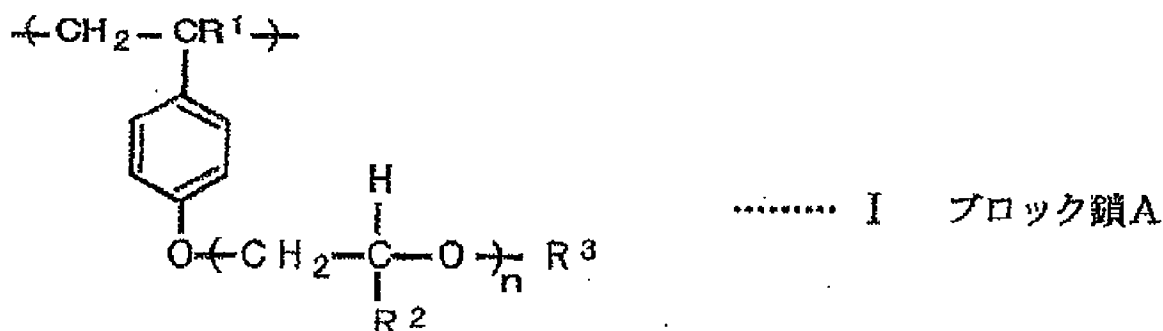
[0011]When it is going to apply to the large-sized cell which operates at the elevated temperatures (60-80 **) an electromobile, for electric power flattening, etc. it will be expected from now on that utilization is, the electrolysis solution to add has high thermal stability, and it is optimal to use as the main ingredients the polyalkylene oxide which does not almost have steam pressure, but. However, when this was also used so much, there was a fault in which it swells and a solid polymer electrolyte is dissolved.

[0012]Then, without dissolving also to what kind of kind of organic system electrolysis solution, these people proposed a new electron beam bridge construction type solid polymer electrolyte in Japanese Patent Application No. No. 65285 [nine to] for the purpose of producing the solid polymer electrolyte in which film strength does not fall, also where an electrolysis solution is added. Restrictions of the electrolysis solution to be used are canceled by this proposal, and the solid polymer electrolyte according to the purpose to be used came to be obtained easily. However, the styrene system monomer which is used here and which carried out alkylation became what also has a price of the obtained block graft copolymer very expensive and very expensive as a result. Since the glass transition temperature (T_g) of the obtained polymer was 70 ** or less, the heat-resistant problem at the time of an elevated temperature was also produced.

[0013]Therefore, the purpose of this invention is low cost about the solid electrolyte of a polymers system, It does not swell and dissolve to what kind of kind of electrolyte, but the cell according to use can only consist of changing an electrolytic kind moreover easily, It excels in electrolytic solution retention and mechanical strength, and is going to provide the manufacturing method of a self-bridge construction type solid polymer electrolyte and self-bridge construction type solid polymer electrolyte which have high ion conductivity, a moldability, etc. further.

[0014]

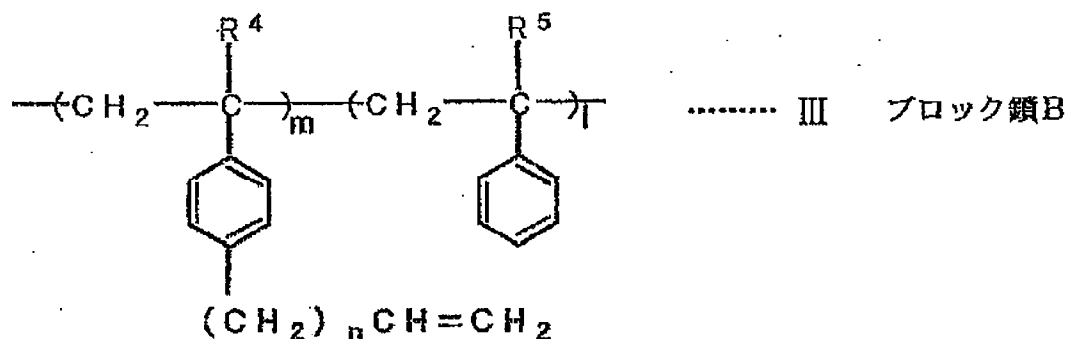
[Means for Solving the Problem]An invention indicated to claim 1 of this invention in order to solve such a technical problem is the general formula I, [Formula 7]



(R^1 is an integer of 1-100 here, and a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R^2 are [a hydrogen atom or a methyl group, and R^3 / an alkyl group, an aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and n] the general formulas II in a formula.) [Formula 8]



the number average molecular weight of the graft chain come out of and shown — 4400 or less [45 or more] — it is — the block chain A of a with a degree of polymerization [of ten or more] which comprises the repeating unit expressed polymer, and the general formula III, [Formula 9]



(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and n of R^4 and R^5 are the integers of 2 or 3 here.) The total of l and m is 300 or more, and ingredient ratios of l and m are 95:5-50:50, and an arraying method of l and m , random or alternation — it is — it is a with a degree of polymerization [of 300 or more] which comprises a repeating unit expressed block graft copolymer [with random or a degree of polymerization / of 310 or more / whose ingredient ratios of the block chain A and the block chain B it comprises the block chain B of an alternating copolymer, and are 1:30-30:1].

[0015] Since this block graft copolymer has self crosslinkability, irradiating with a high energy beam — a system — if a bridge is constructed in the whole, a trunk molecule forms the false structure of cross linkage, a membranous mechanical strength can be raised, a graft ingredient can form a continuous phase, and a passage of a metal ion can be secured, and an electrolysis solution can be stably held as a compatibilizer.

[0016]and -- an invention indicated to claim 2 of this invention irradiates said block graft copolymer with a high energy beam -- a system -- after constructing a bridge in the whole, it is a manufacturing method of a self-bridge construction type solid polymer electrolyte adding a nonaqueous electrolyte.

[0017]thus -- irradiating said block graft copolymer with a high energy beam -- a system -- the whole by having constructed the bridge, It cannot swell and dissolve to a nonaqueous electrolyte, but can be used as a polymers matrix of a self-bridge construction type solid polymer electrolyte of this invention, and a self-bridge construction type solid polymer electrolyte excellent in the solution retention of a nonaqueous electrolyte, a mechanical strength, high ion conductivity, a moldability, etc. can be obtained.

[0018]And bridge construction can be completed if said crosslinking reaction makes said high energy beam an electron beam (claim 3).

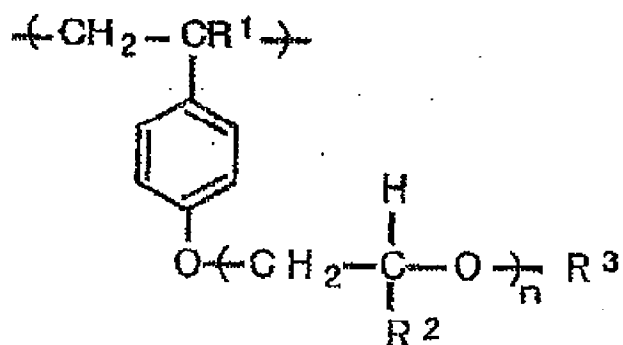
[0019]Furthermore, polyalkylene oxide and lithium system mineral salt shall be comprised in said nonaqueous electrolyte (claim 4). Or either of high boiling point cyclic carbonate, low-boiling point straight-chain-shape ester species, or carbonic ester and lithium system mineral salt shall be comprised (claim 5).

[0020]With such a manufacturing method, also in an elevated temperature or low temperature, there is no degradation of a mechanical strength simply and certainly, there is no break through of an electrolysis solution, and an ion-conductive high self-bridge construction type solid polymer electrolyte can be manufactured.

[0021]If a self-bridge construction type solid polymer electrolyte is manufactured with a manufacturing method of this invention, also in an elevated temperature, there will be no break through of an electrolysis solution, there will be no degradation of a mechanical strength also under low temperature, and an ion-conductive high self-bridge construction type solid polymer electrolyte will be obtained (claim 6).

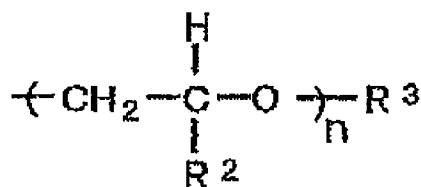
[0022]Hereafter, although this invention is explained still in detail, this invention is not limited to these. This invention persons are more excellent in a mechanical strength taking advantage of the characteristic of a block graft copolymer, In order solution retention is good and to obtain a solid polymer electrolyte which does not have degradation in a battery characteristic in an elevated temperature or low temperature, if a bridge is constructed and a block graft copolymer is made into three-dimensional network structure, this invention will be completed paying attention to an effective thing.

[0023]A block graft copolymer which becomes the origin of a crosslinked polymer which is a component of a self-bridge construction type solid polymer electrolyte of this invention is the general formula I, when structure of ***** is shown here, although there is also a portion which is fundamentally [as what is indicated by the above-mentioned patent No. 1842047] common, [Formula 10]



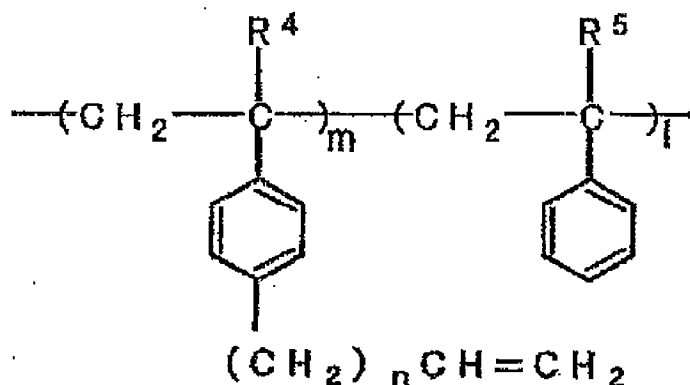
..... I ブロック鎖A

(R^1 is an integer of 1-100 here, and a hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and R^2 are [a hydrogen atom or a methyl group, and R^3 / an alkyl group, an aryl group, an acyl group, a silyl group or a cyano alkyl group, and n] the general formulas II in a formula.) [Formula 11]



..... II グラフト鎖

a number average molecular weight of a graft chain come out of and shown — 4400 or less [45 or more] — it is — the block chain A of a with a degree of polymerization [of ten or more] which comprises a repeating unit expressed polymer, and the general formula III, [Formula 12]



..... III ブロック鎖B

(A hydrogen atom, a methyl group or an ethyl group, and n of R^4 and R^5 are the integers of 2 or 3 here.) The total of l and m is 300 or more, and the ingredient ratios of l and m are 95:5-50:50, and the arraying method of l and m , random or alternation — it is — it is a with a degree of polymerization [of 300 or more] which comprises the repeating unit expressed block graft copolymer [with random or a degree of polymerization / of 310 or more / whose ingredient ratios of the block chain A and the block chain B it comprises the block

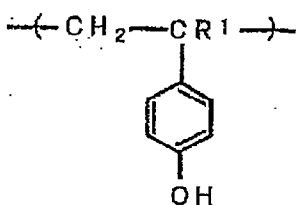
chain B of an alternating copolymer, and are 1:30-30:1].

[0024]The block chains A and B of a polymer which consists of congener or a repeating unit of a different kind expressed with the general formulas I and III, respectively of this block graft copolymer are AB, BAB, BAB', and a thing that is arranged arbitrarily and changes like BAB'AB, for example. As for a degree of polymerization of the block chain A of a polymer, similarly, 300 or more and an ingredient ratio of both these block chains A and B of a degree of polymerization of B are 1:30-30:1 ten or more, and a degree of polymerization of a block graft copolymer produced by carrying out copolymerization is 310 or more.

[0025]The block chain A of a polymer is a portion which achieves a function as a polymer electrolyte, An ion conductivity domain whose degree of polymerization is the feature of this polymer in less than ten does not show micro phase separation structure used as a continuous phase, but it the block chain B. For a portion holding a mechanical strength, as for a tangle of a chain of block chain B between polymer molecules, less than 300 will be [a degree of polymerization] insufficient, and a mechanical strength of polymer membrane will fall. If a graft ingredient has too few ingredient ratios of the block chain A and the block chain B less than 1:30, ion conduction ability falls, and it becomes difficult to maintain a function as a polymer electrolyte and 30:1 is exceeded for same reason, Influence of a graft ingredient is too great, a trunk molecule ingredient as a block chain decreases, and it becomes difficult to hold a mechanical strength.

[0026]By irradiating with high energy beams, such as an electron beam, at a bridge construction site, a diene part of a monomer can be split easily and the monomer M (for example, butenylstyrene) which constitutes the block chain B can be used as a bridging body. However, as low as 70 ** or less, since the monomer itself was very expensive, glass transition temperature (Tg) added the cheap styrene monomer L to the monomer M drastic reduction of cost, and for the purpose of a rise of Tg, and polymer which comprises only M copolymer-ized. A ratio of l and m needs to be 95:5-50:50, even if it irradiates with an electron beam or less by 95:5, its crosslinking density is too low, intensity of a film when an electrolysis solution is added will become weak, and a manufacturing cost will also become [Tg of polymer obtained or more by 50:50] low very highly. Even if an arranging system of l and m irradiates with high energy beams, such as an electron beam, it may become impossible to construct a bridge firmly in the block chain B, since micro phase separation may happen again in the block chain B if, or alternation is preferred and this becomes block like shape.

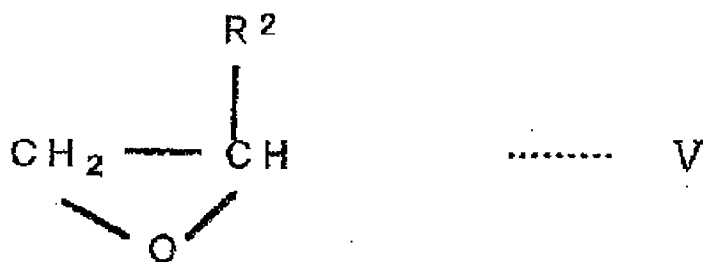
[0027]In order to obtain this block graft copolymer, it is the following general formula IV, for example, [Formula 13]



..... IV ブロック鎖C

The block chain C of a polymer which consists of a repeating unit expressed with (R¹ in a formula is the same as the above). Block copolymer T used as a trunk chain which comprises the block chain B of a polymer which consists of a repetition unit expressed with said general formula III is compounded, Next, it is

the general formula RMe (here) to hydroxyl of a side chain which this block copolymer T has. R — t-butyl ether, diphenylethylene, benzyl, naphthalene or a cumyl group, and Me — sodium, potassium, or a cesium atom — it is — making organic alkali metal expressed react and carbanion-izing — this — the following general formula V [Formula 14]



What is necessary is to add the alkylene oxide expressed with (R^2 is the same here to the above), and just to grow up a graft chain.

[0028] Under the present circumstances, block graft copolymer T as trunk polymers which consist of the block chains B and C used as a starting material, First, about the monomer compound containing the residue shown by said general formula IV illustrated by 4-hydroxystyrene etc. The phenolic hydroxyl group is protected by the trialkyl group or the trialkylsilyl group, Monomer compounds, such as this, trialkylsilyl styrene, or alpha-alkyl trialkylsilyl styrene, can be obtained by polymerizing by a living anionic polymerization method and then hydrolyzing from acid etc.

[0029] Although organic metallic compounds, such as n-butyl lithium, sec-butyl lithium, and tert-butyl lithium, are illustrated by initiator used for this polymerization, especially among these, sec-butyl lithium is preferred. What is necessary is just to decide this amount used according to a desired molecular weight, since a molecular weight of a polymer obtained with the amount of preparation compounds is determined. Since a degree of polymerization of the block chain C which constitutes obtained block copolymer T is ten or more, initiator concentration is adjusted so that it may usually become a 10^{-2} – 10^{-4} mol / liter in a reactional solvent.

[0030] Although a polymerization is generally performed in an organic solvent, as an organic solvent used for this, a solvent for anionic polymerization, such as dioxane and a tetrahydrofuran, is preferred. 1 to 10 % of the weight is suitable for concentration of a monomer compound with which a polymerization is presented, and, as for a polymerization reaction, it is preferred to carry out under churning under a high vacuum below pressure 10^{-5} Torr or in an inert gas atmosphere of argon, nitrogen, etc. from which it refined and toxic substances, such as moisture, were removed.

[0031] Desorption of a protective group can be easily performed by dropping acid, such as chloride or hydrobromic acid, under heating in solvents, such as acetone and methyl ethyl ketone.

[0032] Thus, carbanion-ization of hydroxyl of obtained block copolymer T, One to 30% of the weight, concentration dissolves this in solvents, such as a tetrahydrofuran, so that it may become 1 to 10% of the weight preferably, organic alkali metal is added to this, and it is carried out by agitating at 0–40 °C for 30 minutes – 6 hours.

[0033] As organic alkali metal used for this reaction, although t-butoxypotassium, naphthalene potassium, diphenylethylene potassium, benzylpotassium, cumyl potassium, naphthalene sodium, cumyl caesium, etc.

are mentioned, for example, Especially among these, t-butoxypotassium is preferred.

[0034]Alkylene oxide carbanion-ized block copolymer T is indicated to be by said general formula V below, for example, ethyleneoxide, propylene oxide, etc. -- the shape of a steam -- or it is liquefied, and in addition, if it agitates at 40-80 °C for 5 to 48 hours, a block graft copolymer can be obtained. If this is poured underwater, a block graft copolymer will precipitate, it is filtered, it dries and a polymerization solution which graft-ized alkylene oxide isolates.

[0035]The characterization of this block graft copolymer can measure a number average molecular weight with a membrane osmometer, can determine structure and a presentation by an infrared absorption spectrum, ^1H -NMR, and ^{13}C -NMR, and can determine a degree of polymerization of a graft chain from that result. Judgment whether an object can be isolated or not and molecular weight distribution can be presumed by a GPC elution diagram.

[0036]Although a reaction for a polymerization of block copolymer T used as this trunk molecule and graft chain growth of this is usually performed in an organic solvent, a tetrahydrofuran, dioxane, tetrahydropyran, benzene, etc. are mentioned as an example of an organic solvent which can be used for this. As a terminator, a methyl iodide, a methyl chloride, etc. can be mentioned, for example.

[0037]It opts for control of the length of a graft chain in the number of mols of the block chain C contained in a block graft copolymer, quantity of organic alkali metal when carbanion-izing, and quantity of alkylene oxide. That is, the quantity of organic alkali metal must not exceed the number of mols of the block chain C, and the length of a graft chain is expressed with following expression **.

(The number of mols of the number of mols / organic alkali metal of alkylene oxide) x ARUKIRE Molecular weight of a NOKI side **[0038]For example, in order for the length of a graft chain to manufacture a block graft copolymer of 2000 with a number average molecular weight, the block chain C -- a 7×10^{-3} mol -- what is necessary is just to add 22 g of alkylene oxide for organic Al Cal metal to an included block graft copolymer, a 5×10^{-3} mol, in addition after carbanion-izing What is necessary is just to make the whole of each above-mentioned ingredient into equimolar, in order for the length of a graft chain to manufacture a block graft copolymer of 45 with a number average molecular weight. Furthermore, a number average molecular weight is attained by choosing the middle arbitrarily by a thing of 45-4400.

[0039]Next, a bridge is constructed, said block graft copolymer is used as constructed type polymers of a bridge, and how to add a nonaqueous electrolyte to this and to manufacture a self-bridge construction type solid polymer electrolyte is described.

[0040]Bridge construction of said block graft copolymer irradiates with a high energy beam, and completes crosslinking reaction. As an excitation device of crosslinking reaction, there are an electron beam (radiation), ultraviolet rays (light), and a heat ray, and it is in an order field of $10^3 - 10^6$ eV, several electron volts, and -10^{-2} eV as energy level, respectively. Although what is necessary is just to choose a crosslinking method from these means, in this invention. Energy level was high, and when it was easy to control, bridge construction by an electron beam which does not need a radical generator was suitable and CB250/30 / 180L (trade name by the Iwasaki Electric Co., Ltd.) was used as an electron beam irradiation device, accelerating voltage of 200 kV, the dose 5 - exposure conditions of 50Mrad. were effective.

[0041]Although bridge construction by a heat ray was unsuitable in order to perform wide range bridge construction with sufficient reproducibility, and ultraviolet rays were simple methods, there was a case

where a bridge could not be well constructed depending on a gestalt of a film. Although a radical generator for exciting a cross linking agent is required in a crosslinking method by concomitant use of a heat ray and ultraviolet rays, at the same time as the system of reaction becomes more complicated by using this, depending on the case, it will have an adverse effect on transportation of a lithium ion.

[0042] Hereafter, composition of a nonaqueous electrolyte and a manufacturing method of a self-bridge construction type solid polymer electrolyte which thought the characteristic according to use as important are described.

[Composition of an electrolysis solution for elevated-temperature operation type (60–80 **) large-sized cells] the optimal electrolysis solution for a large-sized cell which operates at elevated temperatures (60–80 **) an electromobile, for electric power flattening, etc., Thermal stability was high, it was preferred to make into a subject polyalkylene oxide which steam pressure moreover does not generate at the time of an elevated temperature, and it turned out that a bridge construction block graft copolymer of this invention is suited.

[0043] To polyalkylene oxide added by said bridge construction block graft copolymer, a diethylene glycol, Triethylene glycol, tetraethylene glycol, a polyethylene glycol, Diethylene glycol monomethyl ether, polyethylene-glycol monoethyl ether, Polyethylene-glycol monopropyl ether, diethylene glycol dimethyl ether, Polyethylene-glycol wood ether, polyethylene-glycol diethylether, A compound which transposed polyethylene-glycol dipropyl ether and ethylene glycol structure of these compounds to propylene glycol structure is mentioned, and it is used in one sort or two sorts or more of the combination.

[0044] A kind of lithium system mineral salt added by polyalkylene oxide, At least a kind of compound chosen from LiClO_4 , Li BF_4 , Li PF_6 , Li AsF_6 , $\text{Li CF}_3\text{SO}_3$, and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ is good. As for salt concentration to polyalkylene oxide, l. is preferred in 0.5–3 mol /, in l., the number of ion careers in an electrode decreases in 0.5 mol / or less, and an electrode capacity factor falls. As for an addition rate over a block graft copolymer, 20 % of the weight or more is good, and it is 100 to 300 % of the weight preferably.

[0045] [Composition of the optimal nonaqueous electrolyte for a noncommercial sized cell which thought as important the low-temperature characteristic (room temperature —20 **)] Especially the optimal solid polymer electrolyte for a noncommercial sized cell used by a camera, video, etc. is asked for ion conductivity not falling at the time of low temperature (room temperature —20 **). So, in this invention, high straight-chain-shape carbonic ester, straight-chain-shape ester species, etc. of a dielectric constant were added by hypoviscosity other than viscous high cyclic carbonate, and viscosity of the whole nonaqueous electrolyte was reduced.

[0046] Composition of a nonaqueous electrolyte added by the above-mentioned bridge construction block graft copolymer comprises either of high boiling point cyclic carbonate, low-boiling point straight-chain-shape ester species, or carbonic ester, and lithium system mineral salt. Specifically as high boiling point cyclic carbonate, As being chosen from ethylene carbonate, propylene carbonate, gamma-butyrolactone, and 2-methyl-gamma-butyrolactone, it is a kind as it is few, As low-boiling point straight-chain-shape ester species or carbonic ester, 1,2-dimethoxyethane, methoxyethoxy ethane, dioxolane, 4-methyl dioxolane, 2-methyl dioxolane, diethyl carbonate, As being chosen out of acetonitrile, a tetrahydrofuran, and 2-methyltetrahydrofuran, it is a kind as it is few, and both are mixed and used and 20:80–80:20 are preferred for the mixing ratio (capacity factor).

[0047] A kind of lithium system mineral salt is the same as a thing of said high temperature form electrolysis solution, as for salt concentration to said organic solvent, I. is preferred in 0.5–3 mol /, in I., the number of ion careers in an electrode decreases in 0.5 mol / or less, and an electrode capacity factor falls. As for an addition rate over a bridge construction block graft copolymer, 20 % of the weight or more is good, and it is 100 to 300 % of the weight preferably.

[0048] There is no restriction in particular in a combination method of a nonaqueous electrolyte to said bridge construction block graft copolymer, For example, what is necessary is just to choose from a method of adding a nonaqueous electrolyte to a bridge construction block graft copolymer, and kneading mechanically under ordinary temperature or heating to it, a method of immersing a film which dissolved in a common solvent of a bridge construction block graft copolymer and a nonaqueous electrolyte and which was obtained by carrying out an epigenesis film in a nonaqueous electrolyte, etc. Since a saturation content of polyalkylene oxide which can hold a bridge construction block graft copolymer, or a nonaqueous electrolyte is uniquely decided by composition ratio of a graft chain, especially a latter method is simple although a film-like solid electrolyte is adjusted, and is the high method of reproducibility.

[0049]

[Embodiment of the Invention] Although an example is given and an embodiment of the invention is described concretely hereafter, this invention is not limited to these. The block copolymer in an example makes the block chain which consists of a copolymer of polybutenyl styrene and polystyrene poly (styrene co-butenylstyrene), and connects each block component by “-b” further, For example, polystyrene, polybutenyl styrene, polyhydroxy styrene, It writes “poly (styrene co-butenylstyrene b-hydroxystyrene b-styrene co-butenylstyrene)”, [the block copolymer of three-ingredient ** 3 yuan] By “-g -”, a block graft copolymer connects each ingredient and For example, polystyrene, The block graft copolymer of three ingredients of 3 yuan block copolymers of polybutenyl styrene and polyhydroxy styrene, and polyethylene oxide, It is written as “poly [styrene co-butenylstyrene b-(hydroxystyrene g-ethyleneoxide)-b-styrene co-butenylstyrene].”

[0050]

[Example]

(Example 1-1) [Poly (styrene co-butenylstyrene b-tert-butoxystyrene b-styrene co-butenylstyrene) ... composition of block copolymer T used as a trunk polymers chain]

The 1.71×10^{-4} mol of sec-butyl lithium was taught as an initiator into 250 ml of tetrahydrofurans under the high vacuum of 10^{-5} Torr. This mixed solution is kept at -78°C , and the mixed solution of 4.46 g of styrene diluted with 100 ml of tetrahydrofurans and 6.77 g of butenylstyrene is added, and it was made to polymerize, agitating for 15 minutes. This reaction solution assumed light yellow. Next, 7.54g of tert-butoxystyrene diluted with 100 ml of tetrahydrofurans was added, and it was made to polymerize in 15 minutes and under churning. This solution assumed dark yellow. The mixed solution of 4.46 g of styrene and 6.77 g of butenylstyrene which were diluted with 100 ml of tetrahydrofurans was added to this, and it was made to polymerize in 15 more minutes and under churning. At this time, the solution assumed light yellow again. After settling the polymer obtained by pouring out a reaction mixture into methanol after the end of a polymerization, it dissociated and dried and a 30.0 g (100% of polymerization yield) polymer was obtained.

[0051] The GPC elution diagram of this polymer is monophasicity.

Molecular weight distribution (M_w/M_n) also showed 1.02 and very high monodisperse nature.

The number average molecular weights measured by membrane osmometry were 17.5×10^4 g / mol, and the analysis result of $^1\text{H-NMR}$ was as follows.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3);

1.1–1.9 ppm : (broadcloth, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$, 3H)

1.0–1.2 ppm : (s, t-butyl, 9H)

1.9–2.2 ppm : (s and $-\text{CH}_2-$, 2H)

2.2–2.5 ppm : (s and $-\text{CH}_2-$, 2H)

4.6–4.9 ppm : (d, $=\text{CH}_2$, 2H)

5.4–5.7 ppm : (s and $-\text{CH}=$, 1H)

6.0–6.8 ppm : (broadcloth, phenyl, 4H)

[0052] From these results, it was checked that the obtained polymer is poly (styrene co-butenylstyrene b-tert-butoxystyrene b-styrene co-butenylstyrene). Styrene and butenylstyrene of the end became a total of 1000 by a total of 500 both ends 250, respectively, tert-butoxystyrene was 250, and the degree of polymerization of each monomer was a total of 1250.

[0053] Next, by dissolving the obtained triblock copolymer in acetone and performing hydrolysis of bottom 6 hours of flowing back using chloride, The poly (styrene co-butenylstyrene b-hydroxystyrene b-styrene co-butenylstyrene) which consists of 25 copies of styrene, 25 copies of 25 copies of 25 copies of butenylstyrene / hydroxystyrene / styrene, and 25 copies of butenylstyrene was compounded. The analysis result of $^1\text{H-NMR}$ of this triblock copolymer was as follows.

$^1\text{H-NMR}$ (1, 4-Dioxane- d_8);

1.0–1.8 ppm : (broadcloth, $-\text{CH}_2-\text{CH}-$, 3H)

1.9–2.2 ppm : (s and $-\text{CH}_2-$, 2H)

2.2–2.5 ppm : (s and $-\text{CH}_2-$, 2H)

4.6–4.8 ppm : (d, $=\text{CH}_2$, 2H)

5.3–5.7 ppm : (s and $-\text{CH}=$, 1H)

6.0–7.2 ppm : (broadcloth, phenyl, 4H)

7.2–7.4 ppm : (broadcloth, $-\text{OH}$, 1H)

[0054] Styrene in this poly (styrene co-butenylstyrene b-hydroxystyrene b-styrene co-butenylstyrene), The composition ratio and the molecular weight of butenylstyrene / hydroxystyrene / styrene, and butenylstyrene can be arbitrarily chosen from the charge of each monomer, and the concentration of an initiator.

[0055] (Example 1–2) [Composition of the block graft copolymer from poly (styrene co-butenylstyrene b-hydroxystyrene b-styrene co-butenylstyrene) by ethyleneoxide]

Poly (styrene co-butenylstyrene b-hydroxystyrene b-styrene co-butenylstyrene) 22.5 g obtained in said Example 1–1 was dissolved in a 1000-ml tetrahydrofuran under the high vacuum of 10^{-5} Torr. The tert-butoxypotassium of 17.5 millimols was added to this solution at 25 **. 44.0 g of ethyleneoxide was added for this solution after 1-hour churning. This was kept at 70 ** and churning was continued for 20 hours. Then, since a methyl iodide is added and the polymerization was stopped, reaction mixture was poured out underwater, the obtained polymer was settled, and it dissociated and dried. The obtained

polymer (sample number T-1) was 58.7g (88.9% of yield).

[0056]The GPC elution diagram of this polymer T-1 had good symmetry at monophasicity, and when molecular weight distribution (Mw/Mn) also showed 1.10 and very narrow monodisperse nature, it checked that this was a single polymer. As shown in drawing 1, the rate of graft-izing to hydroxystyrene which is a trunk molecule is about 100% as a result of ^{13}C -NMR measurement.

The presentation of polyethylene oxide checked that the degree of polymerization of a graft chain was 23.8 (a number average molecular weight is 1040g/mol) 61.6%.

[0057](Example 1-3) [Electron beam bridge construction of a block graft copolymer]

It cast into Teflon tabular, after dissolving 3.0 g of the above-mentioned block graft copolymer (sample number T-1) in a tetrahydrofuran (THF). After settling this sample at the bottom of an argon air current, and a room temperature for 24 hours and removing a superfluous solvent, reduced pressure drying was carried out at 90 more ** for 24 hours, and the film with a film thickness of about 30 micrometers was obtained. After irradiating this film with the electron beam of the accelerating voltage of 200 kV, and dose 10Mrad. and constructing a bridge, in order to evaluate a degree of cross linking, it was again immersed in the tetrahydrofuran. As a result, shape was [immersion before] almost changeless although the thickness of the film became as thick about about 30% as 40 micrometers.

[0058](Example 2) [Composition of the block graft copolymer which has a different presentation]

Except having changed the quantity of the ethyleneoxide to add, the block graft copolymer was compounded by the same conditions and method as Example 1-2, and the presentation was shown in Table 1. Each obtained block graft copolymer was single, and was a narrow polymer of molecular weight distribution.

[0059]

[Table 1]

サンプル NO.	エチレン オキシドの 添加量 (g)	グラフト鎖			ブロッカーグラフト共重合体の 数平均分子量 ($M_n \times 10^{-4}$)	
		組成 (%)	数平均分子量 (M_n)	重合度 (n)	グラフト鎖部分	全体
T-2	18.5	39.0	413	9.4	10.3	26.4
T-3	29.0	44.9	596	13.5	14.9	31.0

[0060](Examples 3-13) [Degree-of-cross-linking evaluation when it irradiates with the electron beam with which energies differ]

It film-ized by the same method as Example 1-3 using the block graft copolymer (sample number T-1 to T-3) compounded in Example 1-2 and Example 2, and the degree of cross linking when irradiated with the electron beam with which energies differ was evaluated. The result of having evaluated the cross-linking condition and the degree of cross linking was shown in Table 2.

[0061]

[Table 2]

	ブロックグラフト 共重合体の サンプル No.	電子線照射		THFに対する 溶解性
		ビーム電流 (mA)	線量 (Mrad)	
実施例 3	T-1	10	2	かなり膨潤
実施例 4	T-1	10	5	膨潤
実施例 5	T-1	25	30	不溶
実施例 6	T-1	25	50	不溶
実施例 7	T-2	10	5	膨潤
実施例 8	T-2	10	10	不溶
実施例 9	T-2	12.5	50	不溶
実施例 10	T-3	10	5	膨潤
実施例 11	T-3	10	10	不溶
実施例 12	T-3	12.5	25	不溶
実施例 13	T-3	25	100	フィルムの劣化

加速電圧はすべて200KVとした。

[0062] Insolubilizing to THF became the electron beam irradiation more than 10Mrad. is required for bridge construction of a block graft copolymer, and clear from these results. Crosslinking reaction did not advance smoothly, and degradation of a film was intense in the exposure more than 100Mrad., and film strength was also weak at below 10Mrad. Therefore, the appropriate value of the amount of electron beam irradiation in this invention is 10-50Mrad.

[0063] (Example 14) [Manufacture of the self-bridge construction type solid polymer electrolyte for high temperature batteries which added the nonaqueous electrolyte which consists of polyalkylene oxide and lithium system mineral salt]

It cast into Teflon tabular, after dissolving 5.0 g of block graft copolymers (sample number T-1) obtained in Example 1-2 in 100 ml of 1 and 4-dioxane. After settling this sample at the bottom of an argon air current, and a room temperature for 24 hours and removing a superfluous solvent, reduced pressure drying was carried out at 90 °C for 24 hours, and the film with a film thickness of 100 micrometers was obtained. After performing electron beam irradiation of dose 25Mrad. on this film and constructing a bridge over it with the accelerating voltage of 200 kV, LiClO₄ was dissolved in polyethylene-glycol wood ether (Mn=350), and it was immersed in the electrolysis solution adjusted to the concentration of 1.0 mol/l. for 20 hours. As a result, shape was [immersion before] almost changeless although the thickness of the film became somewhat thick with 130 micrometers.

[0064] Thus, the obtained polymers solid electrolyte thin film, In spite of containing 150% of the weight of polyethylene-glycol wood ether to prudence of a block graft copolymer, It was tough and the elastic modulus by dynamic viscosity sex-test machine RSA-II (trade name by a Rheometric Inc. company) showed more than 1.1×10^6 dyne/cm². Even if it compressed this polymers solid electrolyte thin film by the load of

50kg[/cm]², the polyethylene-glycol wood ether added inside did not exude.

[0065] In the thermometric analysis using a differential thermal analysis system, since there is no weight loss of this thin film to 150 **, and very high thermal stability is shown and a volatile constituent does not occur in an elevated temperature, it can be called a solid polymer electrolyte with very high safety. Start this film to 10 mm in diameter disc-like, and an electrode is formed in both sides on both sides of a lithium pole board, alternating-current-impedance with a frequency of 5-Hz – 5 MHz measuring device: — multi-frequency LCRX meter: — ionic conductivity was computed by the complex impedance method using the model 4192A (trade name by YOKOGAWA Hewlett Packard). As a result, the value of $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ was obtained at 80 **.

[0066] (Examples 15–22) [Manufacture of self-bridge construction type ***** which added the polyalkylene oxide which differs in a kind, and lithium system mineral salt]

It changed into polyalkylene oxide and the lithium system mineral salt which were shown in Table 3 as a nonaqueous electrolyte, and also the solid polymer electrolyte was produced like Example 14, the same examination was done, and the evaluation result was shown in Table 3.

[0067]

[Table 3]

	ブロック- グラフト 共重合体の 種類	電子線の 照射量 (Mrad)	ポリアルキレンオキシサイドとリチウム系無機塩の種類と添加率						弾性率 (**)	イオン伝導度 (***)
			ポリアルキレンオキシサイド (容量比)	リチウム系無機塩		添加率 (重量%)				
				種類	濃度 (*)					
実施例 15	T-1	10	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (70) ジエチレングリコールジメチルエーテル (30)	LiPF ₆	0.5	200	1.6	1.6		
実施例 16	T-1	25	ポリエチレングリコール、Mn200	LiBF ₄	1.0	190	1.7	1.7		
実施例 17	T-1	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500	LiPF ₆	1.2	120	4.9	0.2		
実施例 18	T-2	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (50) ジエチレングリコールジエチルエーテル (50)	LiClO ₄	1.0	110	3.0	1.4		
実施例 19	T-2	50	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn500 (30) ジエチレングリコールジメチルエーテル (70)	LiCF ₃ SO ₃	1.2	160	2.7	4.0		
実施例 20	T-3	10	ジエチレングリコール ジエチレングリコールジメチルエーテル (80) (20)	LiAsF ₆	3.0	70	3.3	0.2		
実施例 21	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350 (30) ジエチレングリコールジエチルエーテル (70)	LiClO ₄	1.0	190	1.5	4.1		
実施例 22	T-3	25	ポリエチレングリコールジメチルエーテル、Mn350	LiPF ₆	1.0	160	2.0	1.2		

*: (モル/リットル)、**: (10⁻⁶dyne/cm²)、***: (80°C、10⁻³S/cm)

*: (モル/リットル)、**: (10^{-6} dyne/cm²)、***: (80°C, 10^{-3} S/cm)

[0068] Although the self-bridge construction type solid polymer electrolyte of this invention contained a lot of electrolytes from this table 3, film strength was high, and was stable also in the elevated temperature, and it turned out that high ionic conductivity is maintainable.

[0069] (Examples 23-30) [Manufacture of the optimal self-bridge construction type solid polymer electrolyte

for a noncommercial sized cell which added the nonaqueous electrolyte which consists of a different organic solvent and lithium system mineral salt]

By adding the nonaqueous electrolyte which consists of a different organic solvent and lithium system mineral salt, after irradiating with an electron beam (radiation) the film adjusted from the block graft copolymer (sample number T-1 to T-3) and constructing a bridge, When the constructed type solid polymer electrolyte excellent in the low-temperature characteristic of a bridge was manufactured and the same evaluation tests were done, the result shown in Table 4 was obtained.

[0070]

[Table 4]

非水系電解液の種類と添加率										
実施例	ブロック- グラフト 共重合体の 種類	電子線の 照射量 (Mrad)	有機溶媒 (容量比)		リチウム系無機塩		添加率 (重量%)	弾性率 (**)	イオン伝導度 (***)	
			種類	濃度 (%)	種類	濃度 (%)			25℃	-20℃
実施例 23	T-1	10	エチレンカーボネート テトラヒドロフラン	(50) (50)	LiClO ₄	1.0	180	4.0	2.8	1.3
実施例 24	T-1	25	エチレンカーボネート ジエチルカーボネート	(70) (30)	LiPF ₆	1.2	130	4.3	1.4	0.5
実施例 25	T-2	10	γ-ブチロラクトン 1、2-ジメトキシエタン	(20) (80)	LiAsF ₆	1.5	200	1.6	3.2	1.7
実施例 26	T-2	10	プロピレンカーボネート ジオキソラン	(60) (40)	LiPF ₆	2.0	160	6.1	1.3	0.2
実施例 27	T-2	25	2-メチル-γ-ブチロラクトン 2-メチルテトラヒドロフラン	(60) (40)	LiCF ₃ SO ₃	0.5	150	3.0	2.6	1.6
実施例 28	T-3	10	エチレンカーボネート 1、2-ジメトキシエタン	(60) (40)	LiClO ₄	1.0	170	2.0	1.7	0.7
実施例 29	T-3	25	エチレンカーボネート アセトニトリル	(80) (20)	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	1.0	160	8.2	1.2	0.3
実施例 30	T-3	25	プロピレンカーボネート ジエチルカーボネート	(70) (30)	LiPF ₆	1.0	160	7.1	1.6	0.3

*: (モル/リットル)、**: (10⁻⁵dyne/cm²)、***: (10⁻³S/cm)

*: (モル/リットル)、**: (10⁻⁵ dyne/cm²)、***: (10⁻³ S/cm)

[0071] The constructed type solid polymer electrolyte by this invention of a bridge revealed the ion conductivity outstanding also in low temperature, and this result showed that it was a solid electrolyte with high film strength.

[0072] (Comparative example 1) In accordance with the formation method of the solid polymer electrolyte of a statement, the film state solid electrolyte of 100 micrometers of thickness was produced to U.S. Pat. No. 5,296,318. Polymer dissolves 1.5 g of propylene carbonate which dissolved LiPF₆ (KynarFLEX2801 (trade name by Atochem) 1.5g, and 1 mol/l.)₆ in a 9-g tetrahydrofuran, After mixing, the cast was carried out on

the petri dish made from Teflon, and the film of 100 micrometers of thickness was obtained by neglecting it under a room temperature for 10 hours. When this film was neglected on the glass plate half a day, the propylene carbonate of the electrolysis solution flowed out of the inside of the film.

[0073](Comparative example 2) The film state solid electrolyte of 100 micrometers of thickness was produced from the block graft copolymer before the bridge construction used by the polymer 1 given in JP,5-74195,B, i.e., the example of this invention. When this film was immersed in the electrolysis solution which consists of polyalkylene oxide shown in Example 20, and Li system mineral salt, it dissolved in about 2 minutes. When the same film is immersed in the nonaqueous electrolyte of the presentation shown in Example 25, it has dissolved in about 30 seconds.

[0074]This invention is not limited to the above-mentioned embodiment. The above-mentioned embodiment is illustration.

No matter what thing what has the substantially same composition as the technical idea indicated to the claim of this invention, and does the same operation effect so may be, it is included by the technical scope of this invention.

[0075]For example, although the above-mentioned explanation explained the self-bridge construction type solid polymer electrolyte of this invention as a rechargeable battery element, it cannot be overemphasized that it is effective even if it uses this invention for various solid electrochemical elements, such as a primary battery element, a capacitor, an electrochromic display, or a sensor.

[0076]

[Effect of the Invention]The trunk molecule with two high mechanical strengths the block graft copolymer which is the component indicates clear micro phase separation structure to be one forms the false structure of cross linkage, and the self-bridge construction type solid polymer electrolyte of this invention achieves the duty of structure preserving, and it raises material strength. By furthermore performing electron beam bridge construction, since immobilization of phase structure is possible, Since 4 graft ingredients which can also add what kind of electrolysis solution and from which 3 graft ingredients form a continuous phase, and secure the passage of a metal ion also with a low molecule comparatively have a function as a compatibilizer, Since it has a bridge construction site in 5 intramolecular which can hold stably all kinds of a lot of electrolysis solutions in a film, it has the various characteristics that a bridge can be constructed even if it adds neither a cross linking agent nor a radical polymerization initiator.

[0077]Therefore, if the self-bridge construction type solid polymer electrolyte which added the nonaqueous electrolyte which comprises polyalkylene oxide and lithium system mineral salt to the self-bridge construction type block graft copolymer of this invention is applied to rechargeable lithium-ion batteries which carry out operating at high temperatures, such as an object for electric power flat, and an electromobile, It is dramatically effective in the miniaturization of a cell, and thin-film-izing, and a cell with very high safety is producible. Since the film state self-bridge construction type solid polymer electrolyte which added the nonaqueous electrolyte which comprises a low-boiling point organic solvent and lithium system mineral salt to the self-bridge construction type block graft copolymer of this invention is excellent in the low-temperature characteristic, does not have a liquid spill and is excellent in the mechanical strength, it conforms to a noncommercial sized cell. This invention provides the self-bridge construction type solid polymer electrolyte which can respond to these different uses universally, and the method of

manufacturing this by low cost especially using a cheap monomer.